

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/08236 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 15/04,
C07D 207/50, C08F 4/70, 10/00

(DE). BILDSTEIN, Benno [AT/AT]; Hoettinger Au 72/17, A-6020 Innsbruck (AT). AMORT, Christoph [IT/IT]; St. Pauls Nr. 57, I-39030 Rodeneck (IT). MALAUN, Michael [AT/DE]; Morassistr. 8, 80469 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08113

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juli 2001 (13.07.2001)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 35 654.0 20. Juli 2000 (20.07.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

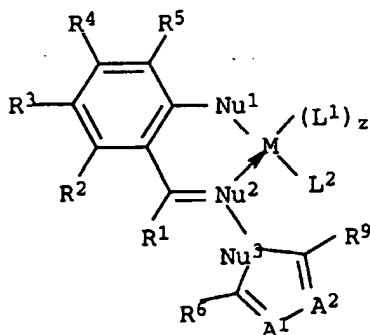
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRISTEN, Marc, Oliver [DE/DE]; Römerweg 15, 67117 Limburgerhof

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIGANDS, COMPLEX COMPOUNDS AND THEIR USE FOR POLYMERISING OLEFINS

(54) Bezeichnung: LIGANDEN, KOMPLEXVERBINDUNGEN UND IHRE VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to complex compounds of general formula (I), wherein M is an element of the groups 6 to 10 of the periodic system of the elements, preferably Ni. The invention also relates to a method for producing said complex compounds and to their use for polymerising and copolymerising olefins, for example in suspension polymerisation methods, gas phase polymerisation methods, mass polymerisation methods or emulsion polymerisation methods.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (I), wobei M ein Element der Gruppen 6 bis 10 des Periodensystems der Elemente ist, bevorzugt Ni. Weiterhin betrifft die vorliegende Er-

findung ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen, beispielsweise in Suspensionspolymerisationsverfahren, Gasphasenpolymerisationsverfahren, Massepolymerisationsverfahren oder Emulsionspolymerisationsverfahren.

WO 02/08236 A1

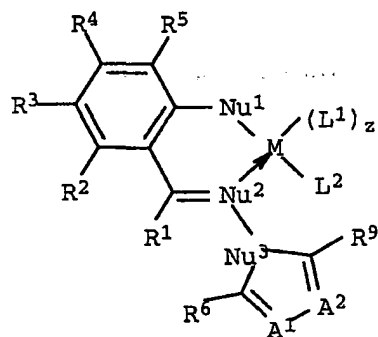
Liganden, Komplexverbindungen und ihre Verwendung zur Polymerisation von Olefinen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I,

10

15



I

20

bei denen die Variablen wie folgt definiert sind:

M ein Element der 6. bis 10. Gruppe des Periodensystems der
25 Elemente,

Nu¹ ausgewählt aus O, S oder Se;

Nu², Nu³ ausgewählt aus N oder P,
30

A¹ N oder C-R⁷ oder Si-R⁷,

A² N oder C-R⁸ oder Si-R⁸,

35 R¹ bis R⁹ ausgewählt aus

Wasserstoff,

40

C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,

C₂-C₈-Alkenyl, substituiert oder unsubstituiert, mit ein bis 4
isolierten oder konjugierten Doppelbindungen;

45

C₃-C₁₂-Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert,

C₇-C₁₃-Aralkyl,

2

C₆-C₁₄-Aryl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert mit

5 C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,

C₃-C₁₂-Cycloalkyl,

C₇-C₁₃-Aralkyl,

10 C₆-C₁₄-Aryl,

Halogen,

C₁-C₆-Alkoxy, substituiert oder unsubstituiert,

15 C₆-C₁₄-Aryloxy,

SiR¹⁰R¹¹R¹² oder O-SiR¹⁰R¹¹R¹²;

20 fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert mit

C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,

25 C₃-C₁₂-Cycloalkyl,

C₇-C₁₃-Aralkyl,

30 C₆-C₁₄-Aryl,

Halogen,

C₁-C₆-Alkoxy,

35 C₆-C₁₄-Aryloxy,

SiR¹⁰R¹¹R¹² oder O-SiR¹⁰R¹¹R¹²;

40 wobei räumlich benachbarte Reste R¹ bis R⁹ miteinander zu einem 5- bis 12-gliedrigen Ring verbunden sein können;

L¹ ein organischer oder anorganischer Neutralligand,

45

3

L² ein organischer oder anorganischer anionischer Ligand, wobei L¹ und L² miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,

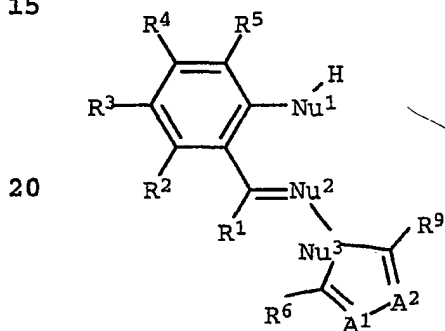
5 z eine ganze Zahl von 1 bis 3,

R¹⁰ bis R¹² gleich oder verschieden und ausgewählt werden aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₃-Aralkyl oder C₆-C₁₄-Aryl.

10

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen aus Liganden der allgemeinen Formel II,

15



II

25

sowie ein Verfahren zur Herstellung von Liganden der allgemeinen Formel II.

30 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren für die Polymerisation unter Verwendung der erfindungsgemäßen Komplexverbindung der allgemeinen Formeln I sowie ein Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren.

35

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation und -Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung einer Komplexverbindung der allgemeinen Formel IV.

40 Polymere und Copolymere von Olefinen sind wirtschaftlich von großer Bedeutung, weil die Monomere in großen Mengen leicht zugänglich sind und weil sich die Polymere durch Variation des Herstellverfahrens oder der Verarbeitungsparameter in weiten Bereichen variieren lassen. Besondere Aufmerksamkeit beim Herstellver-
 45 fahren gilt dabei dem verwendeten Katalysator. Neben Ziegler-Natta-Katalysatoren sind verschiedenartige Single-Site-Katalysatoren von wachsender Bedeutung, wobei als Zentralatome neben Zr

wie beispielsweise in Metallocenkatalysatoren (H.-H. Brintzinger et al., Angew. Chem. 1995, 107, 1255) auch Ni oder Pd (WO 96/23010) oder Fe und Co (z.B. WO 98/27124) genauer untersucht worden sind. Die Komplexe von Ni, Pd, Fe und Co werden auch als
5 Komplexe später Übergangsmetalle bezeichnet.

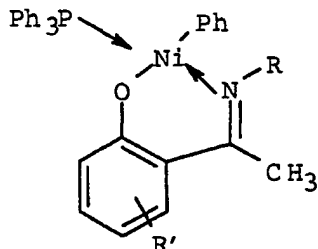
Metallocenkatalysatoren haben für den großtechnischen Einsatz Nachteile. Die am häufigsten verwendeten Metallocene, das sind Zirkonocene und Hafnocene, sind hydrolyseempfindlich. Außerdem
10 sind die meisten Metallocene empfindlich gegenüber einer Vielzahl von Katalysatorgiften wie beispielsweise Alkoholen, Ethern oder CO, was eine sorgfältige Reinigung der Monomeren bedingt.

Während Ni- oder Pd-Komplexe (WO 96/23010) die Bildung hochver-
15 zweigter, kommerziell wenig interessanter Polymere katalysieren, führt die Verwendung von Fe- oder Co-Komplexen zur Bildung von hochlinearem Polyethylen mit sehr geringen Anteilen an Comonomer.

Weiterhin sind Komplexe untersucht worden, mit Hilfe derer sich
20 Ethylen in Anwesenheit von Wasser polymerisieren oder copolymerisieren lässt.

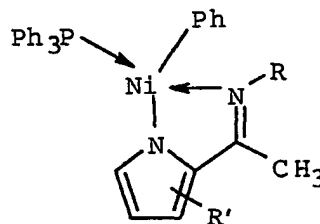
In WO 98/42664 sind Komplexe der Formel A

25



30

A



B

35 und eng verwandte Derivate mit Salicylaldiminliganden beschrieben sowie ihre Verwendung zur Polymerisation von Olefinen.

In WO 98/42665 sind Komplexe der Formel B und eng verwandte Derivate beschrieben sowie ihre Verwendung zur Polymerisation von
40 Olefinen.

Gemeinsam ist den Komplexen der Formeln A und B, dass der Rest R am Imin-Stickstoff eine C₁-C₁₁-Alkylgruppe oder eine ortho-substituierte Phenylgruppe bedeutet. Ihre Aktivität sollte sich jedoch
45 noch verbessern lassen.

Von den Komplexen der allgemeinen Formel A und B ist weiterhin bekannt, dass sie auch in Anwesenheit geringer Mengen von Wasser polymerisationsaktiv sind, ohne dass die katalytische Aktivität Einbußen erleidet (WO 98/42664, insbesondere Seite 17, Zeile 14 5 ff; WO 98/42665, S. 16, Zeile 13). Diese Wassermengen dürfen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (WO 98/42664, Seite 17, Zeile 33-35; WO 98/42665, Seite 16, Zeile 30-31). Unter diesen Bedingungen kann jedoch keine Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

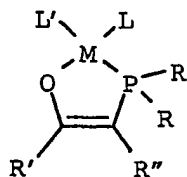
10

In WO 98/30609 sind Derivate von A offengelegt, die sich zur Polymerisation von Ethylen und Propylen eignen. Ihre Aktivität ist indes nicht immer befriedigend.

15 In EP-A 0 874 005 werden weitere polymerisationsaktive Komplexe offengelegt. Es handelt sich bei den Komplexen bevorzugt um Ti-Komplexe mit Salicylaldiminliganden. Auch sie tragen Phenylsubstituenten oder substituierte Phenylsubstituenten am Aldimin-Stickstoffatom (Seite 18-23) oder aber das Aldimin-Stickstoffatom 20 ist in einen 6-gliedrigen Ring eingebaut (Seite 31-32). Sie weisen jedoch eine große Empfindlichkeit gegenüber polaren Verbindungen wie beispielsweise Wasser, Alkoholen oder Ether auf.

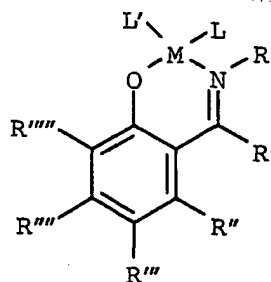
In DE-A 199 61 340, publiziert am ..., wird gezeigt, dass Kom- 25 plexe später Übergangsmetalle der allgemeinen Formeln C und D

30



35

C



D

sowie Mischungen derselben bevorzugt eignen, um durch Emulsions- 40 polymerisation Ethylen zu polymerisieren, wobei R bis R'''' für Wasserstoff, Alkyl, C₇-C₁₃-Aralkyl oder C₆-C₁₄-Arylgruppen steht. Die Aktivitäten sollten sich jedoch noch verbessern lassen. In A. Held et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2000, 301 wird gezeigt, dass sich Komplexe der allgemeinen Formel C, bei denen R für Phe- 45 nyl und R'' für eine SO₃⁻-Gruppe steht, in wässrigem Medium Ethylen polymerisieren. Auch die Aktivität von C ist noch nicht optimal.

6

Aufgrund der großen kommerziellen Bedeutung von Polyolefinen ist die Suche nach möglichst vielseitigen polymerisationsaktiven Komplexen mit möglichst hoher Aktivität auch weiterhin von großer Bedeutung.

5

Speziell bestand die Aufgabe,

- neue Komplexverbindungen bereitzustellen, die zur Polymerisation von Olefinen geeignet sind;

10

- ein Verfahren zur Herstellung der polymerisationsaktiven Komplexverbindungen bereitzustellen;

15

- ein Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung der polymerisationsaktiven Komplexverbindungen bereitzustellen;

20

- Trägerkatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen sowie ein Verfahren zur Herstellung der polymerisationsaktiven Trägerkatalysatoren unter Verwendung der polymerisationsaktiven Komplexverbindungen bereitzustellen;

25

- mit den polymerisationsaktiven Trägerkatalysatoren Olefine zu polymerisieren und zu copolymerisieren;

- ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation oder Copolymerisation von Olefinen, insbesondere Ethylen, unter Verwendung der erfindungsgemäßen Komplexe bereitzustellen.

30 Überraschend wurde nun gefunden, dass die Aufgabe mit Hilfe von solchen Komplexverbindungen gelöst werden kann, die die eingangs definierten Strukturen der allgemeinen Formel I aufweisen.

In Formel I sind die Variablen wie folgt definiert:

35

M ein Element der 6. bis 10. Gruppe des Periodensystem der Elemente. Bevorzugt ist M ausgewählt aus Cr, Fe, Pd oder Ni. Besonders bevorzugt ist Ni.

40 Nu¹ ist ausgewählt aus O, S und Se, wobei Sauerstoff bevorzugt ist;

Nu², Nu³ gleich oder verschieden und ausgewählt aus N oder P, wobei Nu² = Nu³ = Stickstoff besonders bevorzugt ist;

45

7

A¹ ist N oder C-R⁷ oder Si-R⁷, wobei N oder C-R⁷ bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist C-R⁷;

A² ist N oder C-R⁸ oder Si-R⁸, wobei N oder C-R⁸ bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist C-R⁸;

R¹ bis R⁹ sind gleich oder verschieden und ausgewählt aus

- Wasserstoff,
- 10 - C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 20 - Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 25 - C₂-C₈-Alkenyl mit ein bis 4 isolierten oder konjugierten Doppelbindungen, beispielsweise Vinyl, 1-Allyl, 3-Allyl, ω-Butenyl, ω-Pentenyl, ω-Hexenyl, 1-cis-Buta-1,3-dienyl oder 1-cis-Hexa-1,5-dienyl.
- 30 - Unter den substituierten C₂-C₈-Alkenylgruppen seien beispielhaft genannt: Isopropenyl, 1-Isoprenyl, α-Styryl, β-Styryl, 1-cis-1,2-Phenylethenyl oder 1-trans-1,2-Phenylethenyl.
- 35 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 40 - unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt: 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, cis-2,5-Dimethylcyclopentyl, trans-2,5-Dimethylcyclopentyl.
- 45

- 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,6-Dimethylcyclohexyl, trans-2,6-Dimethylcyclohexyl, cis-2,6-Diisopropylcyclohexyl, trans-2,6-Diisopropylcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,6,6-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
- C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere
- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien beispielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt

sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;

- 5 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 10 - C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 15 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 20 - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- 25 - C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 30 - C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α -Naphthoxy, β -Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 35 - Silylgruppen SiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 40 - Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhex-
- 45

10

ylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldi-
phenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy-
und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt
sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldime-
thylsilyloxygruppe;

5
- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten
wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-
Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl,
10 1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyri-
dazinyll, 4-Pyridazinyll, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyri-
midinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl;

15
- fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten
wie beispielsweise N-Pyrrolyl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, N-
Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl,
1,2,4-Triazol-4-yl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyri-
dazinyll, 4-Pyridazinyll, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyri-
midinyl, N-Indolyl und N-Carbazolyl, gleich oder verschieden
20 einfach oder mehrfach substituiert mit

25
- C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Pro-
pyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pen-
tyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethyl-
propyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Hep-
tyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie
Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl,
sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pen-
tyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl,
30 iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl
wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Bu-
tyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

35
- Unter den substituierten C₁-C₈-Alkylgruppen seien bei-
spielhaft genannt: ein- oder mehrfach halogenierte
C₁-C₈-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Tri-
fluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl,
Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl,
Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt
40 sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Per-
fluorbutyl;

45
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopen-
tyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cy-
clodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind
Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

11

- 5 - C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 10 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 15 - Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;
- 20 - C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 25 - C₆-C₁₄-Aryloxygruppen wie Phenoxy, ortho-Kresyloxy, meta-Kresyloxy, para-Kresyloxy, α-Naphthoxy, β-Naphthoxy oder 9-Anthryloxy;
- 30 - Silylgruppen SiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Diethylisopropylsilyl-, Dimethylhexylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl-, tert.-Butyldiphenylsilyl-, Tribenzylsilyl-, Triphenylsilyl- und die Tri-para-xylylsilylgruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilylgruppe und die tert.-Butyldimethylsilylgruppe;
- 35 - Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 40 -
- 45 -

12

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind R^1 , R^2 und R^4 Wasserstoff. In einer ebenfalls besonders bevorzugten Ausführungsform sind R^6 und R^9 C_1 - C_8 -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt. R^3 und R^5 sind besonders bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt.

In einer besonderen Ausführungsform können benachbarte Reste R^1 bis R^9 miteinander zu einem 5 bis 12-gliedrigen Ring verbunden sein. Beispielsweise können R^6 und R^7 zusammen sein: $-(CH_2)_3-$ (Trimethylen), $-(CH_2)_4-$ (Tetramethylen), $-(CH_2)_5-$ (Pentamethylen), $-(CH_2)_6-$ (Hexamethylen), $-CH_2-CH=CH-$, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, $-CH=CH-CH=CH-$, $-O-CH_2-O-$, $-O-CHMe-O-$, $-O-CH-(C_6H_5)-O-$, $-O-CH_2-CH_2-O-$, $-O-CMe_2-O-$, $-NMe-CH_2-CH_2-NMe-$, $-NMe-CH_2-NMe-$ oder $-O-SiMe_2-O-$ mit $Me = CH_3$. In einem bevorzugten Beispiel bilden R^6 und R^7 zusammen eine 1,3-Butadien-1,4-diyl-Einheit, die ihrerseits mit C_1 - C_8 -Alkyl ein oder mehrfach substituiert sein kann. In einem weiteren bevorzugten Beispiel bilden R^6 und R^7 sowie R^8 und R^9 jeweils paarweise zusammen eine 1,3-Butadien-1,4-diyl-Einheit, die ihrerseits mit C_1 - C_8 -Alkyl ein oder mehrfach substituiert sein können.

L^1 wird gewählt anorganischen oder organischen Neutralliganden, beispielsweise aus Phosphanen der Formel $(R^{13})_xPH_{3-x}$ oder Aminen der Formel $(R^{13})_xNH_{3-x}$, wobei x eine ganze Zahl von 0 und 3 bedeutet. Aber auch Ether $(R^{13})_2O$ wie beispielsweise Dialkylether, z.B. Diethylether, oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran, H_2O , Alkohole $(R^{13})OH$ wie Methanol oder Ethanol, Pyridin, Pyridinderivate der Formel $C_5H_5-x(R^{13})_xN$, wie beispielsweise 2-Picolin, 3-Picolin, 4-Picolin, 2,3-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,6-Lutidin oder 3,5-Lutidin, CO , C_1 - C_{12} -Alkylnitrile oder C_6 - C_{14} -Arylnitrile sind geeignet, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonitril. Weiterhin können einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme als Ligand dienen, wie Ethenyl, Propenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, Cyclohexenyl oder Norbornenyl.

L^2 wird ausgewählt anorganischen oder organischen anionischen Liganden, beispielsweise aus

- Halogenidionen wie Fluorid, Chlorid, Bromid, oder Iodid, bevorzugt sind Chlorid und Bromid,
- Amidanionen $(R^{13})_{x-1}NH_2-x$, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

13

- C₁-C₆-Alkylianionen wie (CH₃)⁻, (C₂H₅)⁻, (C₃H₇)⁻, (n-C₄H₉)⁻, (tert.-C₄H₉)⁻ oder (C₆H₁₄)⁻;
 - Allylianionen oder Methallylianionen,
 - 5 - Benzylanionen oder
 - Arylianionen wie (C₆H₅)⁻.
- 10 z ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, wie 0, 1, 2 oder 3;
- R¹³ sind gleich oder verschieden und ausgewählt aus
- 15 Wasserstoff,
- C₁-C₈-Alkylgruppen,
- Benzylresten und
- 20 C₆-C₁₄-Arylgruppen, wobei diese Gruppen wie vorstehend definiert sind und wobei zwei Reste R¹³ miteinander kovalent verknüpft sein können,

In einer besonderen Ausführungsform sind L¹ und L² miteinander

25 durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft. Beispiele für solche Liganden sind 1,5-Cyclooctadienyl-Liganden ("COD"), 1,6-Cyclodocenyl-Liganden oder 1,5,9-*all-trans*-Cyclododecatrienyl-Liganden.

30 In einer weiteren besonderen Ausführung ist L¹ Tetramethylethylen-diamin, wobei nur ein Stickstoff mit dem Nickel koordiniert.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen der

allgemeinen Formel I erfolgt im Allgemeinen aus Liganden der all-

35 gemeinen Formel II, in denen die Variablen wie oben definiert sind. Zur Synthese der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen werden die Liganden zunächst mit Hilfe einer Base deprotoniert und anschließend mit Metallverbindungen der allgemeinen Formeln MX₂, MX₃, MX₄ oder ML¹L² umgesetzt.

40

Als Base können die in der Metallorganischen Chemie gängigen Metallalkyle verwendet werden wie beispielsweise Methyllithium, Ethyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, tert.-Butyllithium oder Hexyllithium, weiterhin Grignard-Verbindungen wie bei-

45 spielsweise Ethylmagnesiumbromid, weiterhin Lithiumamid, Natriumamid, Kaliumamid, Kaliumhydrid oder Lithiumdiisopropylamid ("LDA"). Als Lösemittel haben sich hochsiedende Lösemittel wie

Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Ethylbenzol oder Mischungen derselben als geeignet erwiesen, des Weiteren nichtcyclische oder cyclische Ether wie 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran oder Diethylether.

5

Diese Deprotonierung ist im Allgemeinen nach einigen Stunden beendet, sinnvoll ist eine Reaktionsdauer von 2 bis 10 Stunden, bevorzugt sind 3 bis 5 Stunden. Die Temperaturbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, eine Durchführung bei Temperaturen von 10 -90°C bis -20°C hat sich als bevorzugt erwiesen.

Der deprotonierte Ligand und die Metallverbindung der allgemeinen Formeln MX_2 , MX_3 , MX_4 oder ML^1L^2 werden anschließend miteinander umgesetzt.

15

X sind gleich oder verschieden und gewählt aus:

Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt sind Chlor und Brom;

20

- C_1 - C_8 -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl und n-Octyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

25

30

- C_3 - C_{12} -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

35

- C_7 - C_{13} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenylbutyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenylbutyl und 4-Phenylbutyl, besonders bevorzugt Benzyl;

40

- C_6 - C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevor-

45

zugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

bevorzugt sind X gleich.

5

Dabei können MX_2 , MX_3 , MX_4 oder ML^1L^2 optional durch Neutralliganden stabilisiert werden. Als Neutralliganden bieten sich die gängigen Liganden der Komplexchemie an, wie beispielsweise cyclische und nichtcyclische Ether, Amine, Diamine, Nitrile, Isonitrile
10 oder Phosphine. Besonders bevorzugt sind Diethylether, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Tetramethylethyldiamin, Acetonitril oder Triphenylphosphan. Insbesondere in Fällen, in denen beispielsweise Ni-Dialkylverbindungen eingesetzt werden sollen, haben sich Neutralliganden bewährt. Die Neutralliganden können
15 auch als Lösemittel verwendet werden.

Die Bedingungen für die Umsetzung sind an sich unkritisch; üblicherweise mischt man den deprotonierten Liganden II und MX_2 oder MX_4 miteinander in einem geeigneten Lösemittel wie Benzol, Toluol,
20 Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol oder para-Xylol, Chlorbenzol, Cyclohexan, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid oder Gemischen derselben. Als Temperaturbereich kommen -100°C bis $+150^\circ\text{C}$ in Frage, bevorzugt -78°C bis $+100^\circ\text{C}$. Wichtig ist, dass man die Umsetzung unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit
25 durchführt.

Als Molverhältnisse zwischen Ligand und M sind solche im Bereich von 5:1 bis 1:5 geeignet. Da jedoch die erfindungsgemäßen Liganden der allgemeinen Formel II die aufwändiger zugänglichen Reak-
30 tionspartner sind, sind Molverhältnisse Ligand : M im Bereich von 1:1 bis 1:3 bevorzugt, besonders bevorzugt sind stöchiometrische Mengen.

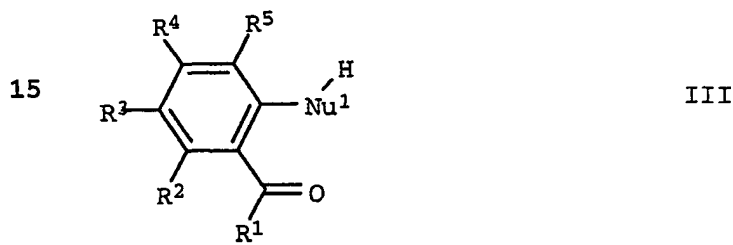
Die Reinigung der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I gelingt durch die in der metallorganischen Chemie üblichen Methoden, wobei die Kristallisation besonders bevorzugt ist, weiterhin sind Filtrationen über Filterhilfsmittel wie beispielsweise Celite® geeignet.

40 Für die Polymerisation ist es nicht in allen Fällen notwendig, die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen zu isolieren. Man kann auch einen Liganden der allgemeinen Formel II mit einer geeigneten Metallverbindung der Formel MX_2 , MX_3 , MX_4 oder ML^1L^2 erst unmittelbar vor der Polymerisation miteinander umsetzen und *in situ*
45 erzeugen.

16

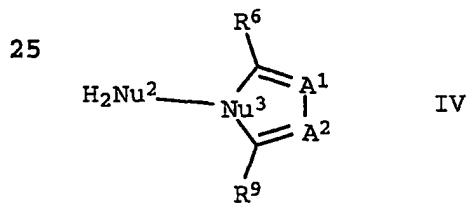
Wählt man X in der Metallverbindung der Formel MX_2 , MX_3 , oder MX_4 oder L^2 in ML^1L^2 aus der Gruppe der C_1 - C_6 -Alkylgruppen, Benzylanionen oder Arylanionen aus, so kann man auf die Deprotonierung des Liganden der allgemeinen Formel II verzichten. In diesen Fällen hat sich als bevorzugt erwiesen, die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen nicht zu isolieren, sondern erst unmittelbar vor der Polymerisation *in situ* zu erzeugen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Liganden der allgemeinen Formel II gelingt durch Kondensation einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III



20

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV,



30

in denen die Variablen wie eingangs definiert sind.

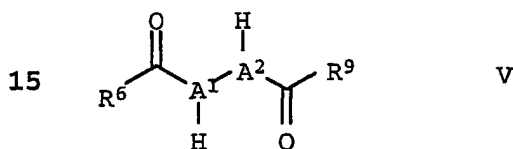
35 Die Synthese der Liganden der allgemeinen Formel II wird bei Temperaturen von -78°C bis $+150^\circ\text{C}$ durchgeführt, bevorzugt bei -10°C bis $+75^\circ\text{C}$. Als Katalysator wird eine Lewis-Säure oder eine Brønsted-Säure zugegeben. Als Lewis-Säuren haben sich insbesondere Aluminiumalkyle wie $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder BF_3 als wirksam erwiesen. Als Brønsted-Säuren lassen sich beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, HF, Toluolsulfonsäure oder Amidosulfonsäure verwenden. Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 48 Stunden, bevorzugt 12 bis 24 Stunden. Als Lösemittel haben sich aprotische Medien als bevorzugt erwiesen, insbesondere Toluol und Benzol, wenn Aluminiumalkyle oder BF_3 als Katalysatoren verwendet wurden, ansonsten lassen sich auch Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Mischungen derselben verwenden. Es hat sich - insbesondere bei

17

der Verwendung einer Brønsted-Säure als Katalysator - als wirksam erwiesen, mit Hilfe eines Wasserabscheiders das gebildete Wasser azeotrop abzudestillieren.

5 Verbindungen der allgemeinen Formel III und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sind in WO 98/42664 beschrieben.

Die Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel IV gelingt nach dem in DE-A 199 44 993, publiziert am ..., beschriebenen
10 Verfahren, indem man zunächst eine geeignete 1,4-Dicarbonyl-
verbindung der allgemeinen Formel V



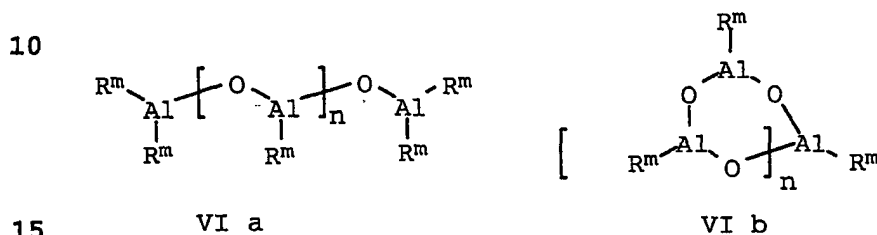
mit einem Äquivalent Acetylhydrazin oder Benzoylhydrazin in
20 Anwesenheit einer katalytischen Menge Säure, bevorzugt para-Tolu-
olsulfonsäure, in einem inerten Lösemittel, bevorzugt Toluol, zu
einem N-Acetyl- oder N-Benzoyl-geschützten Derivat von IV umgesetzt
und anschließend mit einem Überschuß an Base, vorzugsweise KOH,
in einem hochsiedenden organischen Lösemittel wie beispielsweise
25 Ethylenglykol verseift.

Damit die erfindungsgemäßen Komplexe der allgemeinen Formeln I
katalytisch aktiv sind, müssen sie aktiviert werden. Geeignete
Aktivatoren sind ausgewählte Aluminium- oder Bor-Verbindungen mit
30 elektronenziehenden Resten (z.B. Trispentafluorphenylboran, Tris-
pentafluorphenylaluminium, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-penta-
fluorphenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-pentafluorphenyl-
borat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bisperfluorme-
thyl)-phenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(3,5-bisperfluor-
35 methyl)-phenylborat sowie Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylbo-
rat). Bevorzugt sind Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenyl-
borat, Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylborat sowie Trispenta-
fluorphenylboran.

40 Verwendet man Bor- oder Aluminiumverbindungen als Aktivatoren für
die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen der allgemeinen For-
mel I, so setzt man sie im Allgemeinen in einem molaren Verhält-
nis von 1:10 bis 10:1, bezogen auf M, ein; bevorzugt 1:2 bis 5:1
und besonders bevorzugt 1:1,5 bis 1,5:1.

45 Eine andere geeignete Klasse von Aktivatoren sind Aluminoxane.

Die Struktur der Aluminoxane ist nicht genau bekannt. Es handelt sich bei ihnen um Produkte, die durch vorsichtige partielle Hydrolyse von Aluminiumalkylen erhalten werden (s. DE-A 30 07 725). Diese Produkte liegen nicht rein vor, sondern als Gemische von 5 offenkettigen und cyclischen Strukturen des Typs VI a und VI b. Diese Gemische liegen vermutlich in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander vor.



In Formel VI a und VI b sind die Reste R^m unabhängig voneinander

20

- C_1 - C_{12} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 25 n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt ist Methyl;

30

- C_3 - C_{12} -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

35

- C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl, oder

40

- C_6 - C_{14} -Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; und

45

19

n ist eine ganze Zahl von 0 bis 40, bevorzugt von 1 bis 25 und besonders bevorzugt von 2 bis 22.

In der Literatur werden auch käfigartige Strukturen für Aluminoxane diskutiert (Y. Koide, S.G. Bott, A.R. Barron *Organometallics* 1996, 15, 2213-26; A.R. Barron *Macromol. Symp.* 1995, 97, 15-25). Unabhängig davon, wie die Struktur der Aluminoxane tatsächlich aussieht, sind sie als Aktivatoren der erfindungsgemäßen Metallkomplexe der allgemeinen Formel I geeignet.

10

Gemische verschiedener Aluminoxane sind in den Fällen besonders bevorzugte Aktivatoren, in denen in einer Lösung eines Paraffins, beispielsweise n-Heptan oder Isododekan, polymerisiert wird. Eine besonders bevorzugtes Gemisch ist das kommerziell bei der Firma

15

Witco GmbH erhältliche CoMAO mit einer Formel von $[(CH_3)_{0,9}(iso-C_4H_9)_{0,1}AlO]_n$.

Um die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I mit Aluminoxanen zu aktivieren, ist im Allgemeinen ein Überschuss von Aluminoxan, bezogen auf M, notwendig. Sinnvolle Molverhältnisse M:Al liegen im Bereich von 1:10 bis 1:10 000, bevorzugt 1:50 bis 1:1000 und besonders bevorzugt 1:100 bis 1:500.

Aktivatoren für Metallkomplexe der allgemeinen Formel I abstrahieren nach gängiger Vorstellung einen Liganden L^1 oder L^2 . Bei dem Aktivator kann es sich anstatt um Aluminiumalkylverbindungen der allgemeinen Formel VI a oder VI b oder den vorstehend beschriebenen Aluminium- oder Bor-Verbindungen mit elektronenziehenden Resten beispielsweise um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handeln.

Bevorzugte, kommerziell bei Aldrich erhältliche Nickel-(Olefin) $_y$ -Komplexe mit $y = 1, 2, 3$ oder 4 sind $Ni(C_2H_4)_3$, $Ni(1,5-Cyclooctadien)_2$ "Ni(COD) $_2$ ", $Ni(1,6-Cyclododecadien)_2$, oder $Ni(1,5,9-all-trans-Cyclododecatrien)_2$. Besonders bevorzugt ist $Ni(COD)_2$.

Besonders geeignet sind gemischte Ethylen/1,3-Dicarbonylkomplexe des Rhodiums, beispielsweise Rhodium-Acetylacetonat-Ethylen $Rh(acac)(CH_2=CH_2)_2$, Rhodium-Benzoylacetonat-Ethylen $Rh(C_6H_5-CO-CH-CO-CH_3)(CH_2=CH_2)_2$ oder $Rh(C_6H_5-CO-CH-CO-C_6H_5)(CH_2=CH_2)_2$. Am besten geeignet ist $Rh(acac)(CH_2=CH_2)_2$. Diese Verbindung lässt sich nach den Angaben von R. Cramer aus *Inorg. Synth.* 1974, 15, 14 synthetisieren.

45

20

Einige Komplexe der allgemeinen Formel I lassen sich durch Ethylen aktivieren. Die Leichtigkeit der Aktivierungsreaktion hängt entscheidend von der Natur des Liganden L^1 ab.

5 Der gewählte Komplex der allgemeinen Formeln I und der Aktivator bilden zusammen ein Katalysatorsystem.

Durch Zugabe von weiterem Aluminiumalkyl der allgemeinen Formel $Al(R^m)_3$ oder Aluminoxanen kann die Aktivität des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems erhöht werden, insbesondere dann, wenn Verbindungen der allgemeinen Formel VI a oder VI b oder die vorstehend genannten Aluminium- oder Bor-Verbindungen mit elektronenziehenden Resten als Aktivatoren verwendet werden; Aluminiumalkyle der allgemeinen Formel $Al(R^m)_3$ oder Aluminoxane können auch als Molmassenregler wirken. Ein weiterer effektiver Molmassenregler ist Wasserstoff. Besonders gut kann man die Molmasse durch die Reaktionstemperatur und den Druck regeln. Für den Fall, dass die Verwendung einer Bor-Verbindung wie oben beschrieben gewünscht ist, ist die Zugabe eines Aluminiumalkyls der allgemeinen Formel $Al(R^m)_3$ besonders bevorzugt.

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Komplexe der allgemeinen Formel I geeignet sind, um Olefine zu polymerisieren. Besonders gut polymerisieren und copolymerisieren sie Ethylen und Propylen.

Druck- und Temperaturbedingungen während der Polymerisation können in weiten Grenzen gewählt werden. Als Druck hat sich ein Bereich von 0,5 bar bis 4000 bar als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 10 bis 75 bar oder Hochdruckbedingungen von 500 bis 2500 bar. Als Temperatur hat sich ein Bereich von 0 bis 120°C als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 40 bis 100°C und besonders bevorzugt 50 bis 85°C.

35 Als Monomer sind die folgenden Olefine zu nennen: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen, wobei Propylen und Ethylen bevorzugt und Ethylen besonders bevorzugt ist.

40 Als Comonomere sind α -Olefine geeignet, wie beispielsweise 0,1 bis 20 mol-% 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen. Aber auch Isobuten und Styrol sind geeignete Comonomere, des weiteren interne Olefine wie beispielsweise Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen und Norbornadien.

45

21

Als Lösemittel haben sich Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol oder Ethylbenzol als geeignet erwiesen sowie Mischungen derselben, weiterhin Diethylether, Tetrahydrofuran, Chlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, Dichlormethan und - bei Hochdruckbedingungen - überkritisches Ethylen.

Die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich bei der Polymerisation mit Wasserstoff regeln, d.h. durch Zugabe von Wasserstoff lässt sich das Molekulargewicht der durch das erfindungsgemäße Katalysatorsystem erhältlichen Polymere senken. Bei genügend Wasserstoffzugabe werden Wachse erhalten, wobei die erforderliche Wasserstoffkonzentration auch von der Art der verwendeten Polymerisationsanlage abhängt.

15 Damit die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I in modernen Polymerisationsverfahren wie Suspensionsverfahren, Massepolymerisationsverfahren oder Gasphasenverfahren eingesetzt werden können, ist es notwendig, sie auf einem festen Träger zu immobilisieren. Andernfalls kann es zu Morphologiepro-
20 blemen des Polymers (Brocken, Wandbeläge, Verstopfungen in Leitungen oder Wärmetauschern) kommen, die zum Abschalten der Anlage zwingen. Eine solche immobilisierte Komplexverbindung der allgemeinen Formel I wird als Katalysator bezeichnet.

25 Es wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I gut auf einem festen Träger abscheiden lassen. Als Trägermaterialien kommen z.B. poröse Metalloxide von Metallen der Gruppen 2 bis 14 oder Mischungen derselben in Frage, weiterhin Schichtsilikate und Zeolithe. Bevorzugte
30 Beispiele für Metalloxide der Gruppen 2 bis 14 sind SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO und ZnO . Bevorzugte Schichtsilikate sind Montmorillonite oder Bentonite; als bevorzugter Zeolith wird MCM-41 eingesetzt.

35 Besonders bevorzugte Trägermaterialien sind sphärische Kieselgele und Alumosilikatgele der allgemeinen Formel $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$, wobei a allgemein für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, bevorzugt 0 bis 0,5. Derartige Kieselgele sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel SG 332, Sylopol® 948 oder 952 oder S 2101 der Fa. W.R.
40 Grace oder ES 70X der Fa. Crossfield.

Als Partikelgröße des Trägermaterials haben sich mittlere Teilchendurchmesser von 1 bis 300 μm bewährt, bevorzugt von 20 bis 80 μm , wobei der Teilchendurchmesser durch bekannte Methoden wie
45 Siebmethoden bestimmt wird. Das Porenvolumen dieser Träger beträgt 1,0 bis 3,0 ml/g, bevorzugt von 1,6 bis 2,2 ml/g und beson-

ders bevorzugt von 1,7 bis 1,9 ml/g. Die BET-Oberfläche beträgt 200 bis 750 m²/g, bevorzugt 250 bis 400 m²/g.

Um dem Trägermaterial anhaftende Verunreinigungen, insbesondere 5 Feuchtigkeit, zu entfernen, können die Trägermaterialien vor der Dotierung ausgeheizt werden, wobei sich Temperaturen von 45 bis 1000°C eignen. Temperaturen von 100 bis 750°C sind für Kieselgele und andere Metalloxide besonders geeignet. Dieses Ausheizen kann über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden erfolgen, wobei Aus- 10 heizzeiten von 1 bis 12 Stunden bevorzugt sind. Die Druckbedingungen sind vom gewählten Verfahren abhängig; das Ausheizen kann in einem Festbettverfahren, einem gerührten Kessel oder aber in einem Fließbettverfahren erfolgen. Ganz allgemein kann das Ausheizen bei Atmosphärendruck erfolgen. Vorteilhaft sind jedoch 15 verminderte Drücke von 0,1 bis 500 mbar, besonders vorteilhaft ist ein Bereich von 1 bis 100 mbar und ganz besonders vorteilhaft ein Bereich von 2 bis 20 mbar. Für Fließbettverfahren hingegen empfiehlt es sich, bei leicht erhöhtem Druck zu arbeiten, wobei der Druck in einem Bereich von 1,01 bar bis 5 bar, bevorzugt 1,1 20 bis 1,5 bar gewählt wird.

Eine chemische Vorbehandlung des Trägermaterials mit einer Alkylverbindung wie Aluminiumalkyl, Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan ist ebenfalls möglich.

25

Für eine Polymerisation im Suspensionsverfahren werden solche Suspensionsmittel verwendet, in denen das gewünschte Polymer nicht oder nur in geringem Ausmaß löslich ist, weil andernfalls in den Anlagenteilen, in denen das Produkt vom Suspensionsmittel 30 abgetrennt wird, Beläge des Produkts auftreten und zu wiederholten Abschaltungen und Reinigungsoperationen zwingen. Geeignete Suspensionsmittel sind gesättigte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Propan, n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Isopentan, n-Hexan, Isohexan und Cyclohexan, wobei Isobutan bevorzugt ist.

35

Druck- und Temperaturbedingungen während der Polymerisation können in weiten Grenzen gewählt werden. Als Druck hat sich ein Bereich von 0,5 bar bis 150 bar als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 10 bis 75 bar. Als Temperatur hat sich ein Bereich von 0 bis 40 120°C als geeignet erwiesen, bevorzugt sind 40 bis 100°C.

Als Monomer sind die folgenden Olefine zu nennen: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen, wobei Ethylen bevorzugt ist.

45

23

Als Comonomere sind α -Olefine geeignet, wie beispielsweise 0,1 bis 20 mol-% 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Undecen. Aber auch Isobuten und Styrol sind geeignete Comonomere, des weiteren interne Olefine wie beispielsweise Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen und Norbornadien.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren haben sich weiterhin als Wasserstoff-regelbar erwiesen, d.h. durch Zugabe von Wasserstoff lässt sich das Molekulargewicht der durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren erhältlichen Polymere senken. Bei genügend Wasserstoffzugabe werden Wachse erhalten, wobei die erforderliche Wasserstoffkonzentration auch von der Art der verwendeten Polymerisationsanlage abhängt. Bei Wasserstoffzugabe steigt die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren.

15

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch gemeinsam mit einem oder mehreren anderen, an sich bekannten Polymerisationskatalysatoren verwendet werden. So können sie zusammen mit

20 - Ziegler-Natta-Katalysatoren,

- geträgerten Metallocenkatalysatoren der Übergangsmetalle der Gruppen 4 bis 6 des Periodensystems der Elemente,

25 - Katalysatoren der späten Übergangsmetalle (WO 96/23010),

- Fe- oder Co-Komplexen mit Pyridyldiiminliganden, wie sie in WO 98/27124 offenbart werden,

30 - oder auch Chromoxidkatalysatoren nach Phillips eingesetzt werden.

Dabei ist es einerseits möglich, verschiedene Katalysatoren miteinander zu mischen und gemeinsam zu dosieren oder cogeträgerte Komplexe auf einem gemeinsamen Träger zu verwenden oder auch verschiedene Katalysatoren getrennt an derselben oder an verschiedenen Stellen in das Polymerisationsgefäß zu dosieren.

Es wurde außerdem gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Komplexe der allgemeinen Formel I, insbesondere solche mit $M = Ni$, in besonderer Weise zur Polymerisation oder Copolymerisation von 1-Olefinen, bevorzugt Ethylen, in Emulsionspolymerisationsverfahren eignen.

45 Neben anderen 1-Olefinen als Comonomeren, wie beispielsweise Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Decen, lassen sich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems auch polare Como-

24

nomere einbauen, wobei 0,1 bis 50 mol-% Comonomer verwendet werden können. Bevorzugt sind

- Acrylate wie Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethyl-
5 thylester, Acrylsäure-(2-ethyl)-hexylester, Acrylsäure-n-butylester oder Acrylsäure-tert.-butylester;
- Methacrylsäure, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethyl-
10 thylester, Methacrylsäure-n-butylester oder Methacrylsäure-tert.-butylester;
- Vinylcarboxylate, wobei Vinylacetat besonders bevorzugt ist,
- Ungesättigte Dicarbonsäuren, besonders bevorzugt ist Malein-
15 säure,
- ungesättigte Dicarbonsäurederivate, besonders bevorzugt sind Maleinsäureanhydrid und Maleinsäurealkylimide wie beispielsweise Maleinsäuremethyylimid.

20

Weiterhin lassen sich Terpolymere mit mindestens 2 der oben aufgeführten Monomeren sowie Ethylen herstellen.

Die Emulsionspolymerisation der 1-Olefine unter Verwendung der
25 erfindungsgemäßen Metallkomplexe der allgemeinen Formel I kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien bei der Polymerisation unkritisch. So kann zunächst gasförmiges Monomer auf
30 das Lösemittel aufgepresst bzw. flüssiges Monomer dosiert werden, und anschließend wird das Katalysatorsystem zugegeben. Man kann aber auch die Lösung des Katalysatorsystems zunächst mit weiterem Lösemittel verdünnen und anschließend Monomer zugeben.

35 Die eigentliche Polymerisation läuft üblicherweise bei einem Mindestdruck von 1 bar, unterhalb dieses Druckes ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu gering. Bevorzugt sind 2 bar und besonders bevorzugt ist ein Mindestdruck von 10 bar.

40 Als maximaler Druck sind 4000 bar zu nennen; bei höheren Drücken sind die Anforderungen an das Material des Polymerisationsreaktors sehr hoch, und der Prozess wird unwirtschaftlich. Bevorzugt sind 100 bar und besonders bevorzugt sind 50 bar.

45 Die Polymerisationstemperatur lässt sich in einem weiten Bereich variieren. Als Mindesttemperatur sind 10°C zu nennen, da bei tiefen Temperaturen die Polymerisationsgeschwindigkeit zurückgeht.

25

Bevorzugt ist eine Mindesttemperatur von 40°C und besonders bevorzugt sind 65°C. Als maximale sinnvolle Temperatur sind 350°C zu nennen und bevorzugt 150°C, besonders bevorzugt sind 100°C.

- 5 Vor der Polymerisation wird die Komplexverbindung der allgemeinen Formel I in einem organischen Lösemittel oder in Wasser gelöst. Durch mehrminütiges Rühren oder Schütteln wird gewährleistet, dass die Lösung klar ist. Dabei kann - je nach Löslichkeit der betreffenden Struktur - die Rührzeit zwischen 1 und 100 Minuten
10 betragen.

Gleichzeitig wird der Aktivator, sofern er notwendig ist, in einer zweiten Portion desselben Lösemittels oder aber in Aceton gelöst.

15

- Als organische Lösemittel eignen sich aromatische Lösemittel wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol und para-Xylol sowie Mischungen derselben. Des weiteren eignen sich cyclische Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan oder nicht cyclische
20 Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, Diisopropylether oder 1,2-Dimethoxyethan. Auch Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Diisobutylketon sind geeignet, desgleichen Amide wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid. Weiterhin sind Gemische dieser Lösemittel untereinander geeignet sowie Gemische dieser Lösemittel
25 mit Wasser oder Alkoholen wie Methanol oder Ethanol.

- Bevorzugt sind Aceton und Wasser sowie Mischungen aus Aceton und Wasser, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist. Die Menge des Lösemittels ist ebenfalls unkritisch, es muss jedoch gewährleistet
30 sein, dass sich der Komplex und der Aktivator vollständig lösen können, andernfalls ist mit Aktivitätseinbußen zu rechnen. Der Lösungsvorgang kann gegebenenfalls durch Ultraschallbehandlung beschleunigt werden.

- 35 Ein optional zuzugebender Emulgator kann in einer dritten Portion des Lösemittels oder auch zusammen mit dem Komplex gelöst werden.

- Dabei wird die Menge des Emulgators so gewählt, dass das Massenverhältnis zwischen Monomer und Emulgator größer als 1 ist, bevorzugt größer als 10 und besonders bevorzugt größer als 20. Dabei ist es umso günstiger, je weniger Emulgator verwendet werden muss. Die Aktivität in der Polymerisation wird deutlich gesteigert, wenn ein Emulgator zugegeben wird. Dieser Emulgator kann
40 nichtionischer oder ionischer Natur sein.

45

Gebäuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈-C₃₆). Beispiele hierfür sind die Lutensol[®]-Marken der BASF AG oder die Triton[®]-Marken der Union Carbide.

Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉-C₁₈).

Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C₆-C₁₈-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethyldiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

Anschließend werden die Komponenten - Komplexverbindung in Lösung, optional die Lösung des Emulgators und optional die Lösung des Aktivators in den Polymerisationsreaktor gegeben. Als Polymerisationsreaktor haben sich gerührte Kessel und Autoklaven sowie Rohrreaktoren als brauchbar erwiesen, wobei die Rohrreaktoren als Schlaufenreaktor ausgeführt werden können.

Das oder die zu polymerisierenden Monomere werden in dem Polymerisationsmedium gemischt. Dabei können als Polymerisationsmedium Wasser oder Gemische von Wasser mit den oben aufgeführten Lösemitteln verwendet werden. Es ist zu beachten, dass der Anteil an Wasser mindestens 50 Vol.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmischung, bevorzugt mindestens 90 Vol.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Vol.-%.

27

Die Lösungen der Komplexverbindung, gegebenenfalls des Aktivators und gegebenenfalls des Emulgators werden mit dem Gemisch aus Monomer und wässrigem Polymerisationsmedium vereinigt. Die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Komponenten ist an sich un-
5 kritisch. Es ist jedoch erforderlich, dass die Vereinigung der Komponenten so schnell erfolgt, dass keine Kristallisation von intermediär eventuell auftretenden schwer löslichen Komplexverbindungen erfolgt.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren liefert Polyolefine und Olefinopolymere in hohen Ausbeuten, d.h. die Aktivität der erfindungsgemäßen Komplexe unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation ist sehr hoch.

15 Als Polymerisationsverfahren sind grundsätzlich kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren geeignet. Bevorzugt sind halbkontinuierliche Verfahren (Semi-batch-Verfahren), in denen nach Vermischen aller Komponenten Monomer oder Monomergemische im Verlauf der Polymerisation nachdosiert werden.

20

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zunächst wässrige Polymerdispersionen erhalten.

Die mittleren Teilchendurchmesser der Polymerpartikel in den er-
25 findungsgemäßen Dispersionen betragen zwischen 10 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 50 und 500 nm und besonders bevorzugt zwischen 70 und 350 nm. Die Verteilung der Teilchendurchmesser kann, muss aber nicht sehr einheitlich sein. Für manche Anwendungen, insbesondere für solche mit hohen Feststoffanteilen (> 55%), sind
30 breite oder bimodale Verteilungen sogar bevorzugt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymere weisen technisch interessante Eigenschaften auf. Im Falle von Polyethylen weisen sie einen hohen Grad der Kristallinität auf, was
35 beispielsweise durch die Anzahl der Verzweigungen nachgewiesen werden kann. Man findet weniger als 100 Verzweigungen, bevorzugt weniger als 50 Verzweigungen pro 1000 C-Atomen des Polymers, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie.

40 Die Schmelzenthalpien der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyethylene sind größer 100 J/g, bevorzugt größer 140 und besonders bevorzugt größer als 180 J/g, gemessen durch DSC.

45

Die Molekulargewichtsverteilungen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyethylene sind eng, d.h. die Q-Werte liegen zwischen 1,1 und 3,5 und bevorzugt zwischen 1,5 und 3,1.

5 Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen ist neben dem günstigen Preis aufgrund der billigen Monomeren und Verfahren, dass sie witterungsstabiler als Dispersionen von Polybutadien oder Butadiencopolymeren sind. Gegenüber Dispersionen von Polymeren mit Acrylaten oder Methacrylaten als Hauptmonomer ist die geringere Neigung zum Verseifen als vorteilhaft zu nennen. Weiterhin ist von Vorteil, dass die meisten Olefine leichtflüchtig sind und sich nicht polymerisierte Restmonomere leicht entfernen lassen. Schließlich ist von Vorteil, dass während der Polymerisation keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan 15 zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können und andererseits unangenehm riechen.

Aus den zunächst erhaltenen wässrigen Dispersionen lassen sich durch Entfernen des Wassers und gegebenenfalls des oder der organischen Lösemittel die Polymerpartikel als solche erhalten. Zur Entfernung des Wassers und gegebenenfalls des oder der organischen Lösemittel sind zahlreiche gängigen Verfahren geeignet, beispielsweise Filtrieren, Sprühtrocknen oder Verdampfen. Die so erhaltenen Polymere haben eine gute Morphologie und eine hohe 25 Schüttdichte.

Die Teilchengröße lassen sich mit Lichtstreuungsmethoden bestimmen. Einen Überblick findet man in D. Distler "Wäßrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999, Kapitel 4.

30 Die erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich in zahlreichen Anwendungen vorteilhaft verwenden, wie beispielsweise Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, weiterhin Anstrichen und Lacken, Bauchemikalien, Klebstoffe, Formschäume, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen, Matratzen oder pharmazeutischen Anwendungen. 35

Die folgenden Arbeitsbeispiele erläutern die Erfindung.

40 Allgemeine Vorbemerkungen:

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken hergestellt. Geräte und Chemikalien waren entsprechend vorbereitet. Die Polymerviskosität wurde nach ISO 1628-3 bestimmt. Die Molmassen wurden mittels GPC bestimmt. Für die GPC-Untersuchungen wurden folgende Bedingungen in Anlehnung an DIN 55672 gewählt: Lösungsmittel 45

29

1,2,4-Trichlorbenzol, Fluss: 1 ml/min, Temperatur: 140 °C, Kalibrierung: PE-Standards, Gerät: Waters 150C. Die Anzahl der Methylgruppen wurde mittels IR-Spektroskopie bestimmt

5 Es werden folgende Abkürzungen verwendet: PE = Polyethylen, t-Bu: tert.-Butyl, Me = CH₃, Ph = C₆H₅, i-Pr = iso-Propyl, o-Tol = ortho-Toluyl,

1. Darstellung der erfindungsgemäßen Liganden:

10

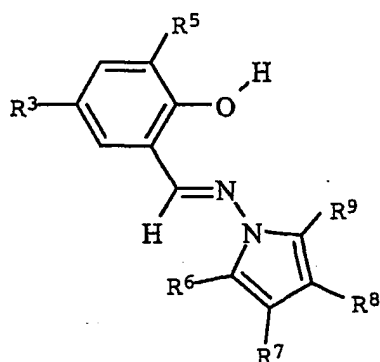
Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Äquimolare Mengen der entsprechenden Salicylaldehyde und der Aminoazole wurden in möglichst wenig Methanol gelöst mit 0,5 ml
15 Ameisensäure versetzt und anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In den meisten Fällen konnte das Produkt durch Abfiltrieren des entstandenen Niederschlages und mehrmaliges Waschen mit Methanol analysenrein isoliert werden. Im Falle der Verbindungen 1.1, 1.3, 1.4 und 1.5 wurde das Reaktionsgemisch am
20 Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel Merck 60®, Laufmittel Hexan/ Ether 3:2).

Tabelle 1: Substitutionsmuster ausgewählter erfindungsgemäßer Liganden
25 ganden

Tabelle 1

30



1.1 bis 1.16

35

40

45

30

Bei- spiel	R ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
1.1	H	H	Me	H	H	Me
1.2	H	H	Ph	H	H	Ph
5 1.3	H	H	Me	H	H	i-Pr
1.4	H	H	Me	H	H	Ph
1.5	H	H	Me	H	H	o-Tol
1.6	H	H	Ph	Ph	H	Ph
10 1.7	H	H	Me	H	-CH=CH-CH=CH-	
1.8	H	H	-CH=CH-CH=CH-		-CH=CH-CH=CH-	
1.9	t-Bu	t-Bu	Me	H	H	Me
1.10	t-Bu	t-Bu	Ph	H	H	Ph
1.11	t-Bu	t-Bu	Me	H	H	i-Pr
15 1.12	t-Bu	t-Bu	Me	H	H	Ph
1.13	t-Bu	t-Bu	Me	H	H	o-Tol
1.14	t-Bu	t-Bu	Ph	Ph	H	Ph
1.15	t-Bu	t-Bu	Me	H	-CH=CH-CH=CH-	
1.16	t-Bu	t-Bu	-CH=CH-CH=CH-		-CH=CH-CH=CH-	

20 Analytische Daten der Verbindungen 1.1 bis 1.16:

1.1: hell gelbes Pulver, Ausbeute 55% d. Theorie, Schmp. 43-45°C, C₁₃H₁₄N₂O. IR(KBr): 2938 w, 2898 w, 1622 s, 1609 m, 1588 w, 1528 m, 1458 w, 1451 w, 1398 s, 1358 m, 1327 w, 1285 s, 1259 s, 1184 w, 808 m, 781 m, 767 m, 746 s, 723 s, 555 m, 476 w cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 2.30 (6H, s, CH₃); 5.86 (2H, s, Pyrrol); 6.93-7.40 (4H, m, Phenyl); 8.45 (1H, s, Imin); 11.24 (1H, s, OH). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 13.0 (CH₃), 105.7, 117.1 (Pyrrol), 117.3, 119.6, 125.4, 132.0, 132.9 (Phenyl), 159.3 (Imin), 160.2 (Phenol).

1.2: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 25% d. Theorie, Schmp. 122°C, C₂₃H₁₈N₂O. IR(KBr): 3058 w, 1622 s, 1601 s, 1568 m, 1487 s, 1458 m, 1451 m, 1387 w, 1317 w, 1304 m, 1273 s, 1225 w, 1194 m, 1151 w, 1034 w, 984 m, 918 s, 901 m, 820 m, 756 s, 737 s, 696 s, 480 m cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 6.42 (2H, s, Pyrrol); 6.70-7.51 (14H, m, Phenyl); 8.04 (1H, s, Imin); 10.83 (1H, s, OH). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 109.4, 116.7 (Pyrrol), 117.2, 119.5, 127.0, 128.4, 128.7, 132.0, 132.1, 132.3, 133.0 (Phenyl), 159.0 (Imin), 164.2 (Phenol).

1.3: hell gelbes Öl, Ausbeute: 36% d. Theorie, C₁₅H₁₈N₂O. MS(EI): m/z 242 (M⁺, 56%), 227 (M⁺-CH₃, 100%). IR(KBr): 2965 m, 2929 w, 1622 s, 1605 s, 1570 w, 1491 m, 1460 w, 1402 m, 1383 w, 1302 m, 1279 s, 1153 s, 1107 w, 1034 m, 997 w, 972 w, 906 m, 816 m, 754 s, 584 m, 480 m cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 1.26 (6H, d J = 6.78 Hz, CH(CH₃)₂); 2.33 (3H, s, CH₃); 3.06 (1H, septett J = 6.78 Hz, CH(CH₃)₂); 5.90 (1H, m J = 0.75 Hz, Pyrrol); 5.92 (1H, m J

Hz, Pyrrol), 6.97-7.44 (4H, m, Phenyl); 8.50 (1H, s, Imin); 11.32 (1H, s, OH). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 13.3 (CH_3), 22.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 101.4, 106.4, 116.9 (Pyrrol), 117.3, 119.6, 123.6, 132.1, 133.1 (Phenyl), 137.9 (Pyrrol), 159.4 (Imin), 161.9 (Phenol).

1.4: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 15% d. Theorie, Schmp. 66-69°C, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. MS(EI): m/z 276 (M^+ , 58%), 156 ($\text{M}^+ - \text{HOC}_6\text{H}_4\text{CN}$, 100%). IR(KBr): 3060 w, 2923 w, 1622 s, 1605 s, 1570 w, 1516 m, 1491 m, 1074 w, 1034 m, 974 w, 903 w, 818 w, 750 s, 729 m, 698 s, 603 w, 509 w, 478 w cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 2.35 (3H, d $J = 1.14$ Hz, CH_3); 5.99 (1H, d x d $J = 1.14$ Hz, $J = 3.78$ Hz, Pyrrol); 6.22 (1H, d $J = 3.78$ Hz, Pyrrol), 6.78-7.48 (9H, m, Phenyl); 8.07 (1H, s, Imin); 11.13 (1H, s, OH). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 12.5 (CH_3), 106.1, 109.4, 116.8 (Pyrrol), 117.2, 119.5, 123.3, 126.5, 127.8, 128.7, 129.2, 132.0, 132.4, 132.9 (Phenyl, Pyrrol), 159.2 (Imin), 162.7 (Phenol).

1.5: hell gelbes Öl, Ausbeute: 95% d. Theorie, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. MS(EI): m/z 290 (M^+ , 100%), 170 ($\text{M}^+ - \text{HOC}_6\text{H}_4\text{CN}$, 51%). IR(KBr): 3062 w, 2923 w, 1622 s, 1607 s, 1572 w, 1522 w, 1489 m, 1472 w, 1458 w, 1395 m, 1356 w, 1290 s, 1283 s, 1269 s, 1186 w, 1153 m, 1122 w, 1034 w, 958 w, 820 w, 754 s, 725 m, 607 w, 478 w cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 2.14 (3H, s, CH_3); 2.40 (3H, s, CH_3); 6.02 (1H, m $J = 3.78$ Hz, Pyrrol); 6.11 (1H, d $J = 3.78$ Hz, Pyrrol); 6.72-7.36 (8H, m, Phenyl); 7.86 (1H, s, Imin); 11.13 (1H, s, OH). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 12.5 (CH_3), 20.0 (CH_3), 105.3, 109.5 (Pyrrol), 117.0, 119.4, 126.2, 127.5, 128.1, 128.6, 130.5, 130.7, 131.7, 132.4, 132.6, 136.9 (Phenyl, Pyrrol), 157.7 (Imin), 158.8 (Phenol).

1.6: gelbes Pulver, Ausbeute: 72% d. Theorie, Schmp. 173-175°C, $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. MS(EI): m/z 414 (M^+ , 100%), 294 ($\text{M}^+ - \text{HOC}_6\text{H}_4\text{CN}$, 84%). IR(KBr): 3052 w, 1616 s, 1605 s, 1572 m, 1503 m, 1483 s, 1468 m, 1451 m, 1387 w, 1317 m, 1300 s, 1271 s, 1200 m, 1151 m, 1028 m, 964 m, 910 m, 837 w, 808 s, 764 s, 696 s, 673 m, 480 m cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 6.57 (1H, s, Pyrrol); 6.68-7.50 (19H, m, Phenyl); 7.91 (1H, s, Imin); 10.61 (1H, s, OH). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 110.1 (Pyrrol), 116.7, 117.1, 119.4, 122.7, 125.9, 127.2, 127.8, 128.1, 128.2, 128.3, 128.7, 128.8, 130.9, 131.0, 131.3, 131.8, 132.0, 132.9, 135.3, 136.9 (Phenyl, Pyrrol), 158.8 (Imin), 163.3 (Phenol).

1.7: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 78% d. Theorie, Schmp. 150°C (Zersetzung), $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. MS(EI): m/z 250 (M^+ , 100%), 130 ($\text{M}^+ - \text{HOC}_6\text{H}_4\text{CN}$, 91%). IR(KBr): 3048 w, 1622 s, 1613 s, 1589 s, 1568 m, 1454 s, 1379 w, 1354 m, 1329 s, 1296 s, 1267 s, 1238 m, 1153

32

m, 1034 w, 787 m, 756 s, 740 s, 731 s, 712 m, 559 w, 544 m, 474 w
 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃, δ): (2 Rotamere im Verhältnis 0,8 : 1) 2.30
 (3H, s, CH₃); 2.52 (3H, s, CH₃); 6.14 (1H, s, Indol); 6.35 (1H, s,
 Indol); 6.85-7.64 (16H, m, Phenyl); 8.96 (1H, s, Imin); 8.97 (1H,
 5 s, Imin); 11.12 (1H, s, OH); 11.20 (1H, s, OH). ¹³C NMR (CDCl₃,
 δ): 10.7, 12.9 (CH₃), 101.0, 109.5, 109.8, 111.0, 116.2, 117.3,
 117.4, 117.5, 119.7, 120.6, 121.0, 121.2, 122.1, 122.3, 127.5,
 127.8, 128.0, 128.3, 129.4, 131.6, 131.8, 132.2, 132.4, 132.7,
 133.6, 136.0 (Phenyl, Indol), 155.8, 157.6 (Imin), 158.8, 158.9
 10 (Phenol).

1.8: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 68% d. Theorie, Schmp. 148°C,
 C₁₉H₁₄N₂O. IR(KBr): 3046 w, 1622 m, 1593 w, 1483 s, 1452 s, 1445
 w, 1412 w, 1333 w, 1314 m, 1302 s, 1265 m, 1215 m, 1202 w, 1155
 15 w, 941 m, 798 m, 740 s, 715 s, 696 m, 580 w, 542 m, 478 w cm⁻¹. ¹H
 NMR (CDCl₃, δ): 6.96-8.06 (12H, m, Phenyl); 9.03 (1H, s, Imin);
 11.29 (1H, s, OH). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 109.9, 117.3, 117.7, 119.7,
 120.4, 121.3, 122.6, 126.6, 131.4, 132.3, 137.6 (Phenyl), 154.7
 (Imin), 158.7 (Phenol).

20

1.9: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 45% d. Theorie, Schmp. 133°C,
 C₂₁H₃₀N₂O. MS(EI): m/z 326 (M⁺, 100%), 311 (M⁺-CH₃, 37%), 216
 (M⁺-Me₂C₄H₂N, 40%). IR(KBr): 3006 w, 2952 m, 2911 m, 1609 s, 1588
 w, 1526 m, 1468 s, 1439 s, 1391 m, 1360 s, 1283 s, 1250 s, 1171
 25 s, 968 m, 955 m, 874 s, 816 w, 771 s, 748 s, 737 s, 644 w, 513 w
 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 1.34 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.49 (9H, s,
 C(CH₃)₃); 2.31 (6H, s, CH₃); 5.86 (2H, s, Pyrrol); 7.12 (1H, d J =
 2.25 Hz, Phenyl); 7.49 (1H, d J = 2.64 Hz, Phenyl); 8.47 (1H, s,
 Imin); 11.66 (1H, s, OH). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 12.9 (CH₃), 29.4,
 30 31.4 (C(CH₃)₃), 34.2, 35.2 (C(CH₃)₃), 105.2, 116.1 (Pyrrol),
 125.3, 126.6, 128.1, 137.2, 141.2 (Phenyl), 156.6 (Imin), 162.7
 (Phenol).

1.10: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 63% d. Theorie, Schmp. 137°C,
 35 C₃₁H₃₄N₂O. MS(EI): m/z 450 (M⁺, 16%), 250 (100%), 219 (M⁺-Ph₂C₄H₂N,
 34%), 130 (70%). IR(KBr): 3031 w, 2954 m, 2909 w, 1609 s, 1603 s,
 1582 m, 1476 m, 1462 s, 1449 s, 1435 s, 1393 m, 1362 m, 1315 w,
 1300 m, 1269 s, 1250 w, 1175 m, 972 w, 771 m, 758 s, 750 s, 700
 s, 507 w cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 1.20 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.44 (9H,
 40 s, C(CH₃)₃); 6.42 (2H, s, Pyrrol); 6.59 (1H, d J = 2.28 Hz, Phe-
 nyl); 7.23-7.54 (11H, m, Phenyl); 8.06 (1H, s, Imin); 11.34 (1H,
 s, OH). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 29.4, 31.3 (C(CH₃)₃), 34.0, 35.1
 (C(CH₃)₃), 108.9, 115.9 (Pyrrol), 126.7, 126.8, 128.2, 128.3,
 128.6, 132.1, 136.9, 141.0 (Phenyl), 156.5 (Imin), 166.7 (Phe-
 45 nol).

33

1.11: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 85% d. Theorie, Schmp. 134°C, $C_{23}H_{34}N_2O$. MS(EI): m/z 354 (M^+ , 75%), 339 ($M^+ - CH_3$, 100%). IR(KBr): 3006 w, 2961 m, 2942 m, 2871 w, 1611 s, 1588 w, 1520 w, 1472 s, 1456 m, 1439 s, 1398 s, 1383 m, 1362 w, 1308 m, 1273 s, 1259 m, 5 1250 s, 1232 w, 1173 s, 1001 w, 758 s, 729 s, 511 w cm^{-1} . 1H NMR ($CDCl_3$, δ): 1.23 (6H, d $J = 6.78$ Hz, $CH(CH_3)_2$); 1.33 (9H, s, $C(CH_3)_3$); 1.48 (9H, s, $C(CH_3)_3$); 2.31 (3H, s, CH_3); 3.04 (1H, Septett $J = 6.78$ Hz, $CH(CH_3)_2$); 5.86 (1H, m, Pyrrol); 5.90 (1H, m, Pyrrol); 7.12 (1H, d $J = 2.25$ Hz, Phenyl); 7.50 (1H, d $J = 2.25$ 10 Hz, Phenyl); 8.49 (1H, s, Imin); 11.67 (1H, s, OH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ): 13.1 (CH_3), 22.5 ($CH(CH_3)_2$), 25.7 ($CH(CH_3)_2$), 29.4, 31.4 ($C(CH_3)_3$), 34.2, 35.2 ($C(CH_3)_3$), 101.0, 105.7, 116.1 (Pyrrol), 123.7, 126.6, 128.3, 137.3, 137.7, 141.2 (Phenyl, Pyrrol), 156.7 (Imin), 164.5 (Phenol).

15

1.12: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 57% d. Theorie, Schmp. 157°C, $C_{26}H_{32}N_2O$. MS(EI): m/z 388 (M^+ , 94%), 373 ($M^+ - CH_3$, 14%), 219 (47%), 156 ($HO(t-Bu)_2C_6H_2CN^+$, 100%). IR(KBr): 3006 w, 2963 w, 2869 w, 1611 s, 1582 s, 1516 m, 1464 m, 1435 s, 1391 s, 1360 m, 1306 m, 20 1269 m, 1250 m, 1202 s, 1169 s, 1028 m, 933 w, 883 w, 848 w, 773 m, 762 s, 742 w, 717 w, 692 s, 536 w cm^{-1} . 1H NMR ($CDCl_3$, δ): 1.24 (9H, s, $C(CH_3)_3$); 1.46 (9H, s, $C(CH_3)_3$); 2.38 (3H, s, CH_3); 6.01 (1H, m $J = 3.78$ Hz, Pyrrol); 6.26 (1H, m $J = 3.78$ Hz, Pyrrol); 6.76 (1H, m, Phenyl); 7.17-7.43 (6H, m, Phenyl); 8.17 (1H, s, 25 Imin); 11.54 (1H, s, OH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ): 12.6 (CH_3), 29.4, 31.3 ($C(CH_3)_3$), 34.1, 35.2 ($C(CH_3)_3$), 106.0, 108.8, 116.0 (Pyrrol), 126.3, 126.6, 127.7, 128.1, 128.6, 128.9, 129.0, 132.5, 137.0, 141.1 (Phenyl, Pyrrol), 156.5 (Imin), 164.7 (Phenol).

30 1.13: gelbes Pulver, Ausbeute: 88% d. Theorie, Schmp. 164°C, $C_{27}H_{34}N_2O$. MS(EI): m/z 402 (M^+ , 44%), 362 (100%), 130 (32%). IR(KBr): 3015 w, 2963 s, 2909 w, 1613 m, 1586 w, 1470 m, 1435 s, 1395 w, 1360 s, 1288 s, 1281 s, 1250 m, 1175 w, 958 w, 876 w, 816 w, 764 s, 758 s, 723 m, 712 w, 646 m, 623 w, 453 w cm^{-1} . 1H NMR 35 ($CDCl_3$, δ): 1.21 (9H, s, $C(CH_3)_3$); 1.45 (9H, s, $C(CH_3)_3$); 2.15 (3H, s, CH_3); 2.40 (3H, s, CH_3); 6.01 (1H, m $J = 3.78$ Hz, Pyrrol); 6.11 (1H, m $J = 3.78$ Hz, Pyrrol); 6.51 (1H, m $J = 2.75$ Hz, Phenyl); 7.16-7.37 (5H, m, Phenyl); 7.86 (1H, s, Imin); 11.44 (1H, s, OH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ): 12.5, 20.1 (CH_3), 29.4, 31.3 ($C(CH_3)_3$), 34.0, 40 35.1 ($C(CH_3)_3$), 105.5, 109.0, 116.2 (Pyrrol), 126.1, 126.3, 127.5, 127.8, 128.4, 130.5, 130.8, 132.7, 136.7, 137.0, 140.9 (Phenyl, Pyrrol), 156.0 (Imin), 159.9 (Phenol).

1.14: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 90% d. Theorie, Schmp. 164°C, 45 $C_{43}H_{38}N_2O$. IR(KBr): 3058 w, 2957 m, 2907 w, 1609 s, 1582 m, 1481 s, 1466 m, 1452 m, 1437 s, 1391 w, 1362 w, 1317 w, 1302 m, 1273 m, 1252 s, 1202 w, 1177 m, 1028 w, 802 m, 766 s, 702 s, 684 w,

34

- 501 w cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 1.18 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.40 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6.51 (1H, m $J = 2.25$ Hz, Phenyl); 6.62 (1H, s, Pyrrol); 7.10-7.56 (16H, m, Phenyl); 7.97 (1H, s, Imin); 11.13 (1H, s, OH). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 29.3, 31.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.0, 35.1
- 5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 109.5 (Pyrrol), 115.9, 122.4, 125.8, 126.6, 127.0, 127.5, 128.0, 128.1, 128.2, 128.3, 128.6, 128.7, 130.8, 131.1, 131.4, 131.9, 135.6, 136.8, 140.9 (Phenyl, Pyrrol), 156.3 (Imin), 165.7 (Phenol).
- 10 1.15: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 83% d. Theorie, Schmp. 126°C, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$. MS(EI): m/z 362 (M^+ , 100%), 347 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 18%), 130 (33%). IR(KBr): 3050 w, 2954 s, 2907 w, 2869 w, 1609 m, 1589 w, 1476 s, 1447 s, 1393 w, 1381 w, 1362 m, 1333 m, 1298 s, 1267 w, 1250 s, 1236 s, 1178 m, 1132 m, 766 s, 737 s, 725 s, 708 m, 528 w
- 15 cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 1.37 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.51 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.54 (3H, s, CH_3); 6.33 (1H, Indol); 7.12-7.63 (6H, m, Phenyl); 8.97 (1H, s, Imin); 11.58 (1H, s, OH). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 12.92 (CH_3), 29.4, 31.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.2, 35.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 100.4, 109.6, 116.6, 120.5, 120.9, 121.8, 126.3, 127.6, 132.4, 135.9, 137.1, 141.3 (Phenyl, Indol), 156.1 (Imin), 158.7 (Phenol).
- 1.16: hell gelbes Pulver, Ausbeute: 66% d. Theorie, Schmp. 200°C, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$. MS(EI): m/z 398 (M^+ , 60%), 383 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 15%), 167 ($\text{M}^+ - \text{HO}(\text{t-Bu})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CN}$, 100%). IR(KBr): 3062 w, 2952 m, 2907 w, 2869 w, 1624 w, 1603 m, 1483 s, 1449 s, 1389 w, 1362 m, 1321 w, 1302 s, 1250 w, 1215 m, 1204 w, 1177 m, 920 m, 806 m, 767 m, 739 s, 713 s, 698 s, 684 w, 644 w, 418 w cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 1.38 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.54 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7.20-8.09 (10H, m, Phenyl); 9.12 (1H, s, Imin); 11.72 (1H, s, OH). ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ):
- 30 29.5, 31.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3, 35.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 109.8, 116.7, 120.4, 121.0, 122.4, 126.2, 126.5, 127.5, 137.2, 137.7, 141.4 (Phenyl, Indol), 156.0 (Imin), 157.7 (Phenol).

2. Synthese der Beta(pyrrolimino)enolat-Nickel-Komplexe:

35

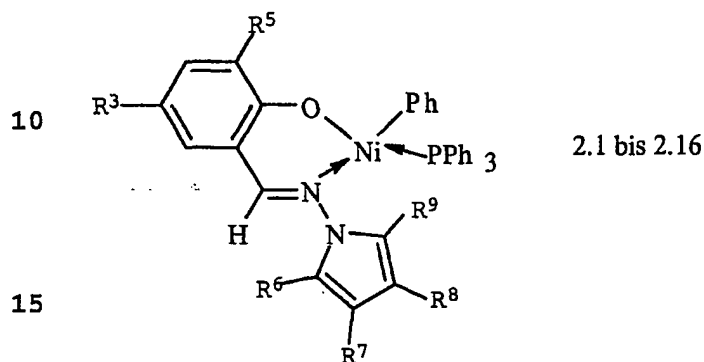
Allgemeine Arbeitsvorschrift:

- Die Beta(pyrrolimino)enole 1.1. bis 1.16 wurden in THF gelöst und mit einer äquimolaren Menge n-Butyllithium bei -80°C deprotoniert.
- 40 Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Benzol gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit einem Äquivalent $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{PhCl}$ versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Lithiumchlorid wurde mittels Filtration durch Celite® abgetrennt, anschließend
- 45 wurde die Reaktionslösung eingeeengt und das Produkt durch

35

Zugabe von Petrolether ausgefällt. Mehrmaliges Waschen mit Petrolether und Methanol ergab ein analysenreines Produkt.

Tabelle 2: Substitutionsmuster ausgewählter erfindungsgemäßer
5 Komplexe



20

Bei- spiel	R ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	
2.1	H	H	Me	H	H	Me	
2.2	H	H	Ph	H	H	Ph	
2.3	H	H	Me	H	H	<i>i</i> -Pr	
2.4	H	H	Me	H	H	Ph	
25	2.5	H	H	Me	H	H	<i>o</i> -Tol
2.6	H	H	Ph	Ph	H	Ph	
2.7	H	H	Me	H	-CH=CH-CH=CH-		
2.8	H	H	-CH=CH-CH=CH-		-CH=CH-CH=CH-		
30	2.9	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Me	H	H	Me
2.10	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	H	H	Ph	
2.11	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Me	H	H	<i>i</i> -Pr	
2.12	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Me	H	H	Ph	
2.13	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Me	H	H	<i>o</i> -Tol	
35	2.14	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	H	Ph
2.15	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Me	H	-CH=CH-CH=CH-		
2.16	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	-CH=CH-CH=CH-		-CH=CH-CH=CH-		

Analytische Daten der erfindungsgemäßen Komplexe 2.1 bis 2.16

40 2.1: gelbes Pulver, Ausbeute: 54% d. Theorie, Schmp. 158°C,
C₃₇H₃₃N₂NiOP. IR(KBr): 3050 w, 2913 w, 1611 s, 1578 s, 1562 m,
1528 s, 1466 m 1441 s, 1368 w, 1341 w, 1146 m, 1128 w, 1097 m,
1020 w, 931 m, 742 s, 727 s, 704 s, 694 s, 551 m, 532s, 509 m,
495 m cm⁻¹. ¹H NMR (C₆D₆, δ): 2.32 (6H, s, CH₃), 5.60 (2H, s, Pyr-
45 rol); 6.32-7.77 (25H, m, Phenyl, Imin). ¹³C NMR (C₆D₆, δ): 12.6
(CH₃), 103.1 (Pyrrol), 114.7, 117.4, 122.3, 123.3, 124.4, 125.2,
128.1, 128.8, 129.8, 131.2, 131.8, 132.3, 132.5, 134.2, 13

36

134.7, 135.4, 137.4, 145.4, 146.1, 167.7, 170.2 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 26.3.

2.2: orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 78% d. Theorie, Schmp. 275-280°C (Zersetzung), $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3054 w, 1611 s, 1574 m, 1564 w, 1526 m, 1481 w, 1468 m, 1437 s, 1371 w, 1342 w, 1186 w, 1146 w, 1111 w, 1097 m, 756 s, 740 s, 729 s, 694 s, 542 w, 530 m, 509 s, 499 s cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 6.23 (2H, s, Pyrrol); 6.27-8.00 (35H, m, Phenyl). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): Aufgrund paramagnetischer Effekte und der geringen Löslichkeit der Verbindung war keine Auswertung möglich. ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 26.4.

2.3: gelbes Pulver, Ausbeute: 58% d. Theorie, Schmp. 162°C, $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3054 w, 2959 w, 2923 w, 1611 s, 1578 s, 1562 m, 1530 m, 1466 m, 1443 m, 1368 w, 1342 m, 1223 m, 1204 w, 1146 m, 1095 m, 1020 m, 935 m, 750 s, 727 s, 692 s, 569 w, 530 s, 509 m, 495 m cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 1.36 (3H, d $J = 6.67$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.57 (3H, d $J = 6.67$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.57 (3H, s, CH_3); 3.86 (1H, Septett $J = 6.67$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5.83 (1H, m, Pyrrol); 5.90 (1H, m, Pyrrol), 6.50-8.19 (25H, m, Phenyl, Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 12.0 (CH_3), 21.1, 25.1, 25.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 99.0, 102.6 (Pyrrol), 114.2, 116.6, 121.6, 122.6, 123.4, 124.8, 129.2, 130.5, 131.1, 133.5, 134.0, 134.1, 134.8, 135.4, 136.8, 167.0, 170.1 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 26.0.

25

2.4: orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 55% d. Theorie, Schmp. 145°C, $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3054 w, 1609 s, 1572 s, 1562 m, 1526 m, 1514 s, 1464 m, 1439 m, 1341 w, 1204 w, 1194 w, 1180 w, 1146 m, 1121 m, 1097 m, 758 m, 739 s, 727 s, 692 s, 542 m, 532 m, 509 w cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 2.27 (3H, s, CH_3); 5.76 (2H, s, Pyrrol); 6.25-8.50 (30H, m, Phenyl, Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 12.7 (CH_3), 104.7, 106.0 (Pyrrol), 114.8, 117.3, 122.2, 123.4, 125.6, 128.8, 129.7, 129.8, 130.6, 131.1, 131.7, 132.3, 132.4, 132.5, 133.3, 134.0, 134.2, 134.3, 134.6, 134.7, 135.6, 136.9, 138.4, 145.9, 167.9, 170.5 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 26.4.

2.5: orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 13% d. Theorie, Schmp. 175°C, $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3054 w, 1597 s, 1574 w, 1562 w, 1528 m, 1483 s, 1468 m, 1437 s, 1371 w, 1348 w, 1186 s, 1151 m, 1121 s, 1095 w, 852 w, 764 s, 719 s, 694 s, 586 w, 540 s cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 1.97 (3H, s, CH_3); 2.41 (3H, s, CH_3); 5.66 (1H, m $J = 3.75$ Hz, Pyrrol); 6.08 (1H, m $J = 4.20$ Hz, Pyrrol); 6.28-8.33 (29H, m, Phenyl, Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 12.4 (CH_3), 22.1 (CH_3), 103.8, 108.4 (Pyrrol), 114.7, 117.4, 122.3, 123.5, 125.8, 126.4, 126.8, 128.1, 128.6, 129.7 (d $J_{\text{PC}} = 11.55$ Hz), 131.1, 131.3, 131.5, 131.7, 132.9, 134.0, 134.1, 134.3, 134.5, 134.7, 135.5,

45

37

137.4, 144.9, 145.5, 167.7, 170.3 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 25.0.

2.6: orangefarbenes Pulver, Schmp. 167°C, Ausbeute: 47% d. Theorie, $\text{C}_{53}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3052 w, 1611 s, 1572 m, 1528 w, 1503 w, 1483 w, 1466 m, 1437 s, 1342 w, 1261 w, 1204 w, 1148 m, 1095 m, 1028 m, 931 w, 802 w, 754 s, 731 m, 694 s, 530 m, 511 w cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 6.03 (1H, m, Pyrrol); 6.10-7.55 (40H, m, Phenyl, Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 107.7 (Pyrrol), 114.9, 116.6, 122.3, 123.5, 125.1, 125.8, 126.3, 127.0, 127.9, 128.5, 128.7, 128.8, 129.0, 129.3, 129.6, 129.7, 130.9, 131.5, 131.6, 132.0, 132.5, 133.2, 134.0, 134.1, 134.3, 134.5, 134.6, 135.7, 137.6, 137.9, 138.5, 138.8, 144.1, 144.8, 167.9, 171.8 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 25.8.

15

2.7: gelbes Pulver, Ausbeute: 54% d. Theorie, Schmp. 155°C, $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3052 w, 1609 s, 1564 m, 1526 m, 1481 w, 1466 m, 1454 w, 1437 s, 1337 w, 1308 w, 1148 w, 1148 w, 1121 m, 1095 m, 1020 w, 928 w, 739 s, 694 s, 542 s, 530 s, 509 m, 495 w cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 2.02 (3H, s, CH_3); 5.50-7.50 (30H, m, Phenyl, Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 12.1 (CH_3), 109.6 (Pyrrol), 114.8, 119.8, 129.8, 131.7, 132.3, 134.3, 134.3, 134.5, 134.7, weitere Signale aufgrund paramagnetischer Effekte nicht beobachtet (Phenyl, Pyrrol, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 26.4.

25

2.8: orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 48% d. Theorie, Schmp. 149°C, $\text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3052 w, 1609 m, 1591 w, 1483 m, 1466 w, 1439 s, 1314 w, 1190 s, 1165 m, 1121 s, 1095 w, 1072 w, 1026 w, 997 m, 843 w, 752 s, 721 s, 696 s, 544 s, 499 m, 451 w cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 7.01-7.83 (33H, m, Phenyl, Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 125.8, 126.8, 128.4, 128.6, 128.8, 131.5, 131.6, 132.3, 132.4, 133.6, 134.0, 134.3, 134.9, 146.1, 147.4, 159.9 (Carbazol, Phenyl, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 25.9.

35 2.9: gelbes Pulver, Ausbeute: 54% d. Theorie, Schmp. 159°C, $\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3054 w, 2959 m, 1616 m, 1578 m, 1562 w, 1528 m, 1437 s, 1422 m, 1362 w, 1331 w, 1256 m, 1190 m, 1167 w, 1121 m, 1095 m, 750 m, 740 w, 727 s, 696 s, 540 s, 509 m, 492 w cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 0.91 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.27 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.37 (6H, s, CH_3); 5.63 (2H, s, Pyrrol); 6.35-7.83 (23H, m, Phenyl, Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 12.6 (CH_3), 29.9, 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.0, 35.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 103.0 (Pyrrol), 117.4, 122.1, 124.6, 125.1, 125.2, 130.0, 130.1, 131.6, 131.6, 131.8, 132.3, 132.4, 133.5, 134.8, 135.0, 135.2, 135.9, 136.4, 136.5, 141.9, 145.4, 146.1, 166.4, 170.6 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 25.4.

38

2.10: orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 56% d. Theorie, Schmp. 170°C, C₅₅H₅₃N₂NiOP. IR(KBr): 3052 w, 2956 w, 1615 m, 1599 m, 1574 s, 1545 w, 1524 s, 1483 m, 1458 w, 1435 s, 1416 s, 1256 m, 1196 s, 1167 m, 1121 s, 1095 w, 758 w, 744 s, 729 s, 694 s, 546 s, 530 m, 511 w cm⁻¹. ¹H NMR (C₆D₆, δ): 0.97 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.20 (9H, s, C(CH₃)₃); 6.30 (2H, s, Pyrrol); 6.40-8.35 (33H, m, Phenyl, Imin). ¹³C NMR (C₆D₆, δ): 29.8, 31.2 (C(CH₃)₃), 33.8, 35.0 (C(CH₃)₃), 107.2 (Pyrrol), 117.0, 121.8, 125.2, 126.3, 127.9, 128.5, 128.6, 128.7, 129.8, 131.6, 131.7, 132.3, 132.4, 132.6, 10 133.5, 134.8, 135.0, 135.1, 136.0, 136.9, 137.0, 142.0, 166.6, 171.7 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ³¹P NMR (C₆D₆, δ): 25.1.

2.11: orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 52% d. Theorie, Schmp. 158°C, C₄₇H₅₃N₂NiOP. IR(KBr): 3056 w, 2959 s, 2907 w, 2869 w, 1616 m, 1578 s, 1564 w, 1526 w, 1460 m, 1435 s, 1420 s, 1360 m, 1329 w, 1271 w, 1256 m, 1169 w, 1097 m, 744 m, 729 s, 532 s, 511 m, 473 w cm⁻¹. ¹H NMR (C₆D₆, δ): 1.13 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.36 (3H, d J = 6.78 Hz, CH(CH₃)₂); 1.46 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.58 (3H, d J = 6.67 Hz, CH(CH₃)₂); 2.49 (3H, s, CH₃); 4.03 (1H, Septett J = 6.78 Hz, 20 CH(CH₃)₂); 5.87 (2H, m, Pyrrol); 6.57-8.19 (23H, m, Phenyl, Imin). ¹³C NMR (C₆D₆, δ): 12.4 (CH₃), 22.2, 25.6, 26.5 (CH(CH₃)₂), 29.9, 31.4 (C(CH₃)₃), 33.9, 35.0 (C(CH₃)₃), 99.7, 103.1 (Pyrrol), 117.3, 121.9, 124.2, 128.1, 130.0, 131.1, 131.7, 132.3, 135.0, 135.2, 136.0, 136.3, 141.9, 145.0, 145.7, 166.4, 171.1 (Phenyl, Pyrrol, 25 Imin). ³¹P NMR (C₆D₆, δ): 24.4.

2.12: orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 38% d. Theorie, Schmp. 129°C, C₅₀H₅₁N₂NiOP. IR(KBr): 3050 w, 2959 m, 2948 m, 1616 m, 1578 s, 1562 w, 1524 m, 1508 m, 1458 w, 1437 s, 1418 s, 1333 w, 1271 w, 1258 w, 1437 s, 1418 s, 1333 w, 1271 w, 1258 w, 1167 m, 1097 s, 789 w, 748 s, 731 s, 692 s, 532 s, 511 s cm⁻¹. ¹H NMR (C₆D₆, δ): 0.90 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.24 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.90 (3H, s, CH₃); 5.58 (1H, m J = 3.78 Hz, Pyrrol); 6.25 (1H, m J = 3.78 Hz, Pyrrol); 6.30-7.99 (28H, m, Phenyl, Imin). ¹³C NMR (C₆D₆, δ): 12.1 35 (CH₃), 29.8, 31.4 (C(CH₃)₃), 33.9, 34.9 (C(CH₃)₃), 104.5, 106.0 (Pyrrol), 117.4, 121.9, 123.4, 125.8, 126.6, 127.9, 128.8, 129.8, 132.2, 131.3, 131.6, 132.2, 134.6, 134.9, 135.1, 135.9, 138.2, 142.3, 145.4, 146.1, 166.4, 170.4 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ³¹P NMR (C₆D₆, δ): 25.5.

40

2.13: orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 43% d. Theorie, Schmp. 176°C, C₅₁H₅₃N₂NiOP. IR(KBr): 3056 w, 2961 m, 2903 w, 1616 m, 1578 s, 1526 s, 1435 s, 1422 s, 1259 s, 1169 w, 1097 s, 1020 s, 877 w, 802 s, 744 m, 727 m, 702 s, 692 s, 532 s, 513 m, 493 m cm⁻¹. ¹H 45 NMR (C₆D₆, δ): 0.89 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.24 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.77 (3H, s, CH₃); 2.45 (3H, s, CH₃); 5.69 (1H, m J = 3.75 Hz, Pyrrol); 6.15 (1H, m J = 3.75 Hz, Pyrrol); 6.53-8.00 (27H, m, Phenyl).

39

Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 11.8 (CH_3), 21.9 (CH_3), 29.9, 31.4 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 33.9, 34.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 103.8, 108.1 (Pyrrol), 117.6, 122.0, 125.9, 126.4, 126.8, 129.3, 129.8, 131.1, 131.2, 131.3, 131.4, 131.9, 132.1, 133.4, 134.9, 135.1, 135.7, 137.6, 142.4, 5 144.8, 145.5, 166.1, 170.2 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 24.0.

2.14: orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 62% d. Theorie, Schmp. 206°C, $\text{C}_{61}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3052 w, 2954 m, 2903 w, 1615 w, 1601 10 w, 1574 m, 1526 m, 1483 w, 1437 s, 1420 m, 1360 w, 1331 w, 1258 m, 1175 w, 1095 w, 764 m, 754 m, 729 s, 694 s, 542 m, 532 s, 511 m, 493 w cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 0.83 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.19 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6.34 (1H, m, Pyrrol), 6.50-8.26 (38H, m, Phenyl, Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 29.8, 31.3 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 33.9, 34.9 15 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 107.6 (Pyrrol), 116.6, 121.9, 122.1, 124.9, 125.7, 126.4, 127.1, 127.8, 128.5, 128.8, 129.6, 129.8, 131.5, 131.8, 132.0, 132.4, 132.6, 133.1, 134.9, 135.1, 135.9, 136.8, 137.1, 137.6, 142.1, 166.5, 171.8 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 24.3.

20

2.15: gelbes Pulver, Ausbeute: 57% d. Theorie, Schmp. 166°C, $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3052 w, 2957 m, 2869 w, 1615 m, 1578 s, 1551 w, 1528 s, 1478 w, 1458 m, 1435 s, 1422 s, 1356 w, 1331 w, 1258 m, 1175 w, 1097 m, 1020 w, 742 m, 729 s, 692 s, 530 s, 511 25 m, 493 w cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 0.92 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.27 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.29 (3H, s, CH_3); 5.85 (1H, m, Indol); 6.21-7.87 (27H, m, Phenyl, Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 12.6 (CH_3), 29.9, 31.5 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 33.9, 35.0 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 97.4, 109.6 (Pyrrol), 117.6, 119.7, 120.9, 121.9, 125.9, 127.8, 128.1, 128.6, 129.9, 130.0, 30 131.3, 131.8, 132.5, 134.1, 135.0, 135.2, 136.0, 136.4, 142.1, 145.3, 146.0, 166.8, 171.8 (Phenyl, Pyrrol, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 26.2.

2.16: orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 73% d. Theorie, Schmp. 35 165°C, $\text{C}_{51}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{NiOP}$. IR(KBr): 3052 w, 2956 m, 2905 w, 1616 m, 1574 s, 1528 s, 1483 w, 1449 s, 1435 s, 1422 s, 1331 w, 1317 w, 1258 w, 1234 m, 1173 m, 1095 m, 845 w, 742 s, 729 s, 719 w, 692 s, 530 s, 493 m cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , δ): 0.95 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.28 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 5.63-7.99 (31H, m, Phenyl, Imin). ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ): 40 29.9, 31.5 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 34.0, 35.0 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 109.4, 117.9, 119.1, 119.9, 120.8, 121.7, 124.2, 125.5, 128.7, 128.8, 129.9, 131.3, 132.0, 132.5, 135.0, 135.2, 136.1, 136.6, 139.9, 142.2, 143.7, 144.5, 145.9, 167.1, 172.9 (Carbazol, Phenyl, Imin). ^{31}P NMR (C_6D_6 , δ): 26.6.

45

Standardverfahren für die Polymerisation mit den Komplexen 2.1 bis 2.16:

In einen 1-l-Stahlautoklaven wurden 400 ml Toluol vorgelegt. Dazu wurden äquimolare Mengen des Nickelkomplexes und Ni(COD)₂ gegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 30°C gerührt, dann wurde Ethylen bis zu einem Druck von 40 bar aufgepresst. Nach 90 min wurde die Reaktion durch Entspannen abgestoppt und das Polymerpulver isoliert.

10

Einzelheiten zu den Polymerisationen sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3 (Polymerisationen mit Nickelkomplexen):

15

Komplex- verbin- dung	Ansatz (mmol)	Aus- beute PE (g)	eta- Wert (dl/g)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Summe CH ₃
2.2	0,086	8,3	2,27	275437	12742	21,6	29
2.6	0,095	3,0	0,38	n.b.	n.b.	n.b.	40,6
2.7	0,096	0,7	1,5	102933	3902	26,4	34,5
2.10	0,096	12,0	0,57	14407	8012	1,8	39,7
2.11	0,092	25,0	0,97	33220	10884	3,0	26,1
2.14	0,089	12,3	0,38	12744	6873	1,85	35
2.15	0,087	25,0	0,1	n.b.	n.b.	n.b.	82
V1	0,093	0,5	0,47	n.b.	n.b.	n.b.	23,7

20

25

n.b.: nicht bestimmt, V1:

Ni(Me)(PPh₃)-{η²-1-[C(H)=N(2,6-di-i-Pr-Ph)]-2-O-C₆H₄ (hergestellt

30 in Analogie zu WO 98/42664)

35

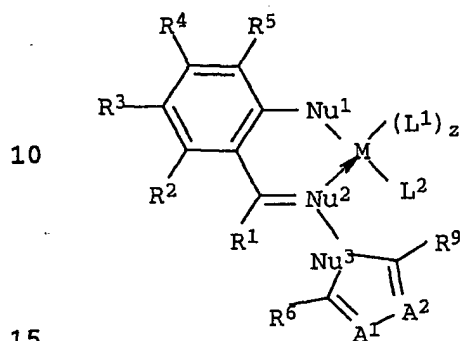
40

45

Patentansprüche

1. Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I,

5

10
15

I

bei denen die Variablen wie folgt definiert sind:

20

M ein Element der 6. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente,

Nu^1 ausgewählt aus O, S oder Se;

25

Nu^2 , Nu^3 ausgewählt aus N oder P,

A^1 N oder C- R^7 oder Si- R^7 ,

A^2 N oder C- R^8 oder Si- R^8 ,

30

R^1 bis R^9 ausgewählt aus

Wasserstoff,

35

C_1 - C_8 -Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,

C_2 - C_8 -Alkenyl, substituiert oder unsubstituiert, mit ein bis 4 isolierten oder konjugierten Doppelbindungen;

40

C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert,

C_7 - C_{13} -Arylalkyl,

45

C_6 - C_{14} -Aryl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert mit

42

- C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,
 C₃-C₁₂-Cycloalkyl,
 5 C₇-C₁₃-Aralkyl,
 C₆-C₁₄-Aryl,
 Halogen,
 10 C₁-C₆-Alkoxy, substituiert oder unsubstituiert,
 C₆-C₁₄-Aryloxy,
 15 SiR¹⁰R¹¹R¹² oder O-SiR¹⁰R¹¹R¹²;
 fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert mit
 20 C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,
 C₃-C₁₂-Cycloalkyl,
 25 C₇-C₁₃-Aralkyl,
 C₆-C₁₄-Aryl,
 Halogen,
 30 C₁-C₆-Alkoxy,
 C₆-C₁₄-Aryloxy,
 35 SiR¹⁰R¹¹R¹² oder O-SiR¹⁰R¹¹R¹²;
 wobei räumlich benachbarte Reste R¹ bis R⁹ miteinander zu einem 5- bis 12-gliedrigen Ring verbunden sein können;
 40 L¹ ein organischer oder anorganischer Neutralligand,
 L² ein organischer oder anorganischer anionischer Ligand,
 wobei L¹ und L² miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,
 45 z eine ganze Zahl von 1 bis 3,

43

R^{10} bis R^{12} gleich oder verschieden und ausgewählt werden aus Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_7 - C_{13} -Aralkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl.

- 5 2. Komplexverbindungen nach Anspruch 1, bei denen M aus Nickel oder Palladium gewählt wird.
3. Komplexverbindungen nach Anspruch 1 und 2, wobei
- 10 L^1 ausgewählt wird aus
- Phosphanen $(R^{13})_xPH_{3-x}$,
- Aminen $(R^{13})_xNH_{3-x}$,
- 15 Ethern $(R^{13})_2O$,
- H_2O ,
- 20 Alkoholen $(R^{13})OH$,
- Pyridin,
- Pyridinderivaten der Formel $C_5H_{5-x}(R^{13})_xN$,
- 25 CO ,
- C_1 - C_{12} -Alkylnitrilen,
- 30 C_6 - C_{14} -Arylnitrilen oder
- ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen,
- wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet;
- 35 L^2 ausgewählt wird aus
- Halogenidionen,
- 40 Amidionen $(R^{13})_{x-1}NH_{2-x}$,
- C_1 - C_6 -Alkylianionen,
- Allylianionen,
- 45 Benzylanionen oder Arylanionen;

44

die Reste R¹³ gleich oder verschieden sind und ausgewählt werden aus Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₁₃-Aralkyl oder C₆-C₁₄-Aryl.

- 5 4. Komplexverbindungen nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- Nu¹ Sauerstoff,
- 10 Nu², Nu³ Stickstoff,
- A¹ N oder C-R⁸,
- A² N oder C-R⁹,
- 15 R¹ Wasserstoff,
- C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,
- 20 C₃-C₁₂-Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert,
- C₇-C₁₃-Aralkyl,
- C₆-C₁₄-Aryl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach
 25 gleich oder verschieden substituiert mit C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,
- R² bis R⁹ gleich oder verschieden und ausgewählt aus
 Wasserstoff,
- 30 C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,
- C₂-C₈-Alkenyl, substituiert oder unsubstituiert, mit ein
 bis 4 isolierten oder konjugierten Doppelbindungen;
- 35 C₃-C₁₂-Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert,
- C₇-C₁₃-Aralkyl,
- 40 C₆-C₁₄-Aryl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach
 gleich oder verschieden substituiert mit
- C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,
- 45 Halogen,

C₁-C₆-Alkoxy,

wobei räumlich benachbarte Reste R¹ bis R⁹ miteinander zu einem 5- bis 12-gliedrigen Ring verbunden sein können;

5

5. Komplexverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R¹, R², R⁴ sind Wasserstoff,

10

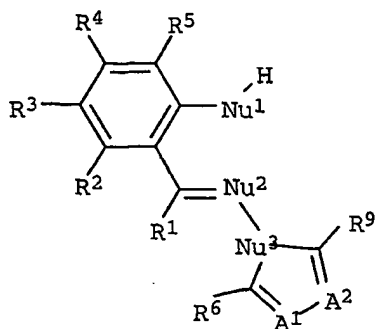
R³, R⁵ sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt,

R⁶, R⁹ C₁-C₈-Alkyl, gleich oder verschieden, verzweigt oder unverzweigt.

15

6. Liganden der allgemeinen Formel II,

20



25

II

30

in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

Nu¹ ausgewählt aus O, S oder Se;

35

Nu², Nu³ ausgewählt aus N oder P,

A¹ N oder C-R⁷ oder Si-R⁷,

A² N oder C-R⁸ oder Si-R⁸,

40

R¹ bis R⁹ gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff,

C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,

45

46

C₂-C₈-Alkenyl, substituiert oder unsubstituiert, mit ein bis 4 isolierten oder konjugierten Doppelbindungen;

5 C₃-C₁₂-Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert,

C₇-C₁₃-Aralkyl,

10 C₆-C₁₄-Aryl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert mit

C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,

C₃-C₁₂-Cycloalkyl,

15 C₇-C₁₃-Aralkyl,

C₆-C₁₄-Aryl,

20 Halogen,

C₁-C₆-Alkoxy, substituiert oder unsubstituiert,

C₆-C₁₄-Aryloxy,

25 SiR¹⁰R¹¹R¹² oder O-SiR¹⁰R¹¹R¹²;

fünf- bis sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Heteroarylresten, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert mit

30 C₁-C₈-Alkyl, substituiert oder unsubstituiert,

C₃-C₁₂-Cycloalkyl,

35 C₇-C₁₃-Aralkyl,

C₆-C₁₄-Aryl,

40 Halogen,

C₁-C₆-Alkoxy,

C₆-C₁₄-Aryloxy,

45 SiR¹⁰R¹¹R¹² oder O-SiR¹⁰R¹¹R¹²;

47

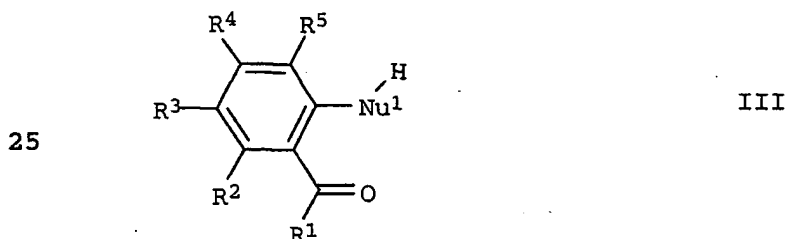
wobei räumlich benachbarte Reste R^1 bis R^9 miteinander zu einem 5- bis 12-gliedrigen Ring verbunden sein können;

5 R^{10} bis R^{12} gleich oder verschieden und ausgewählt werden aus Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_7 - C_{13} -Aralkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl.

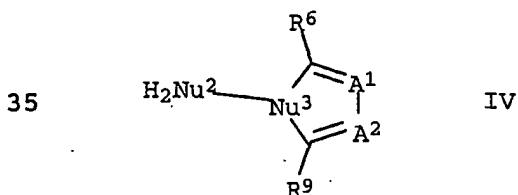
7. Verfahren zur Herstellung von Komplexverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Liganden der allgemeinen Formel II zunächst mit Hilfe einer Base deprotoniert und anschließend mit 0,2 bis 5 Äquivalenten einer Metallverbindung MX_4 , MX_3 , ML^1L^2 oder MX_2 umsetzt, wobei X Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_7 - C_{13} -Aralkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl bedeutet und wobei MX_2 , MX_3 oder MX_4 optional durch weitere Neutralliganden stabilisiert werden können.

8. Verfahren zur Herstellung von Liganden nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III

20



30 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



40 in Anwesenheit einer Lewis-Säure oder einer Brønsted-Säure bei Temperaturen von -78°C bis $+150^\circ\text{C}$ umgesetzt.

9. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung von Komplexverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

45

48

10. Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Komplexverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 4 und optional einen Aktivator auf einem festen Träger abscheidet.
- 5
11. Trägerkatalysator für die Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen gemäß Anspruch 9.
- 10 12. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen unter Verwendung eines Trägerkatalysators gemäß Anspruch 10.
- 15 13. Verfahren zur Emulsionspolymerisation oder Emulsionscopolymerisation von Ethylen oder anderen 1-Olefinen und optional weiteren Olefinen unter Verwendung einer Komplexverbindung der allgemeinen Formel I.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/08113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C07F15/04 C07D207/50 C08F4/70 C08F10/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C07F C07D C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
CHEM ABS Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; COLAUTTI, A. ET AL: "New coccidiostatic drugs of the 4-amino-4H-1,2,4-triazole series" retrieved from STN Database accession no. 76:99572 XP002181151 abstract & CHIM. THER. (1971), 6(5), 367-79 , --- -/--	6, 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 October 2001		08/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08113

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KUZNETSOV, L. I. ET AL: "Azomethines of N-aminobenzazoles as a novel ligand system" retrieved from STN Database accession no. 97:16100 XP002181152 abstract & KOORD. KHIM. (1982), 8(4), 445-53 ,</p>	6,8
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GILYANOVSKII, P. V. ET AL: "Luminescence and photochemistry of metal complexes with 4-salicylideneamino-1,2,4-triazole" retrieved from STN Database accession no. 103:133931 XP002181153 abstract & KOORD. KHIM. (1985), 11(7), 889-95 ,</p>	1,2,4, 6-8
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BACH, A. ET AL: "Metal chelates of N-(1-pyrrolyl)salicylaldimines and their structure determination by x-ray structure analysis and x-ray absorption spectroscopy (XANES)" retrieved from STN Database accession no. 125:211201 XP002181154 abstract & Z. NATURFORSCH., B: CHEM. SCI. (1996), 51(6), 757-764 ,</p>	6,8
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WANG, CHANGFENG ET AL: "Synthesis and properties of copper complexes of symmetrical triazole Schiff bases" retrieved from STN Database accession no. 127:184821 XP002181155 abstract & YINGYONG HUAXUE (1997), 14(3), 29-32 ,</p>	6,8

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/08113

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 00 50470 A (EASTMAN CHEM CO) 31 August 2000 (2000-08-31) page 295 page 296 page 299 page 300 -page 301 page 312 -page 313 ---	1-13
A	WO 98 30609 A (COUGHLIN EDWARD BRYAN ;ITTEL STEVEN DALE (US); DU PONT (US); FELDM) 16 July 1998 (1998-07-16) cited in the application page 46 ---	1,9-11, 13
A	WO 98 42664 A (GRACE W R & CO) 1 October 1998 (1998-10-01) cited in the application page 77; claim 1 -----	1,9-11, 13

FURTHER INFORMATION

Continuation of box 1.2

The search showed already in its initial phase of a very large number of novelty-destroying documents. This number is so large that it is impossible to determine for what in the entirety of patent claims protection could be rightly sought (Art. 6 PCT). For this reason a meaningful search covering the entire scope of protection sought is impossible. The search was therefore restricted to:

The compounds according to formula II in claim 6, wherein Nu1=O, Nu2=Nu3=N, A1=A2=C-R8 and that carry each a hydrogen atom in the meta position to the phenolic OH group.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case, irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report (Article 19 PCT) or during any Chapter II procedure whereby the applicant provides new claims.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 01/08113

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0050470	A	31-08-2000	WO 0050470 A2	31-08-2000
WO 9830609	A	16-07-1998	AU 734651 B2	21-06-2001
			AU 5915098 A	03-08-1998
			BR 9806894 A	21-03-2000
			EP 0952997 A1	03-11-1999
			HU 0001341 A2	28-07-2000
			JP 2000514132 T	24-10-2000
			NO 993295 A	01-09-1999
			PL 334836 A1	27-03-2000
			TR 9901645 T2	21-04-2000
			WO 9830609 A1	16-07-1998
WO 9842664	A	01-10-1998	AU 733197 B2	10-05-2001
			AU 6330498 A	20-10-1998
			BR 9804793 A	17-08-1999
			EP 0958279 A1	24-11-1999
			WO 9842664 A1	01-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen

EP 01/08113

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07F15/04 C07D207/50 C08F4/70 C08F10/00				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07F C07D C08F				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) CHEM ABS Data, EPO-Internal				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; COLAUTTI, A. ET AL: "New coccidiostatic drugs of the 4-amino-4H-1,2,4-triazole series" retrieved from STN Database accession no. 76:99572 XPO02181151 Zusammenfassung & CHIM. THER. (1971), 6(5), 367-79 , <div style="text-align: center;">--- -/--</div>	6,8		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist </td> <td style="width: 50%; border: none;"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </td> </tr> </table>			* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts		
25. Oktober 2001		08/11/2001		
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bader, K		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 tionales Aktenzeichen
 /EP 01/08113

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KUZNETSOV, L. I. ET AL: "Azomethines of N-aminobenzazoles as a novel ligand system" retrieved from STN Database accession no. 97:16100 XP002181152 Zusammenfassung & KOORD. KHIM. (1982), 8(4), 445-53 ,	6,8
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GILYANOVSKII, P. V. ET AL: "Luminescence and photochemistry of metal complexes with 4-salicylideneamino-1,2,4-triazole" retrieved from STN Database accession no. 103:133931 XP002181153 Zusammenfassung & KOORD. KHIM. (1985), 11(7), 889-95 ,	1,2,4, 6-8
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BACH, A. ET AL: "Metal chelates of N-(1-pyrrolyl)salicylaldehydes and their structure determination by x-ray structure analysis and x-ray absorption spectroscopy (XANES)" retrieved from STN Database accession no. 125:211201 XP002181154 Zusammenfassung & Z. NATURFORSCH., B: CHEM. SCI. (1996), 51(6), 757-764 ,	6,8
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WANG, CHANGFENG ET AL: "Synthesis and properties of copper complexes of symmetrical triazole Schiff bases" retrieved from STN Database accession no. 127:184821 XP002181155 Zusammenfassung & YINGYONG HUAXUE (1997), 14(3), 29-32 ,	6,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 01/08113

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 00 50470 A (EASTMAN CHEM CO) 31. August 2000 (2000-08-31) Seite 295 Seite 296 Seite 299 Seite 300 -Seite 301 Seite 312 -Seite 313 -----	1-13
A	WO 98 30609 A (COUGHLIN EDWARD BRYAN ;ITTEL STEVEN DALE (US); DU PONT. (US); FELDM) 16. Juli 1998 (1998-07-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 46 -----	1,9-11, 13
A	WO 98 42664 A (GRACE W R & CO) 1. Oktober 1998 (1998-10-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 77; Anspruch 1 -----	1,9-11, 13

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 6,8 (partially not searched)

Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr große Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so groß, daß sich unmöglich feststellen lässt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Art. 6 PCT). Aus diesen Gründen erscheint eine sinnvolle Recherche über den gesamten Bereich der Patentansprüche unmöglich. Die Recherche wurde daher beschränkt auf:

Verbindungen gemäss Formel II in Anspruch 6 mit $Nu1=0$, $Nu2=Nu3=N$, $A1=A2=C-R8$ und die in meta-Position zur phenolischen OH-Gruppe jeweils ein Wasserstoffatom tragen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

.../EP 01/08113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0050470	A	31-08-2000	WO 0050470 A2	31-08-2000
WO 9830609	A	16-07-1998	AU 734651 B2	21-06-2001
			AU 5915098 A	03-08-1998
			BR 9806894 A	21-03-2000
			EP 0952997 A1	03-11-1999
			HU 0001341 A2	28-07-2000
			JP 2000514132 T	24-10-2000
			NO 993295 A	01-09-1999
			PL 334836 A1	27-03-2000
			TR 9901645 T2	21-04-2000
			WO 9830609 A1	16-07-1998
WO 9842664	A	01-10-1998	AU 733197 B2	10-05-2001
			AU 6330498 A	20-10-1998
			BR 9804793 A	17-08-1999
			EP 0958279 A1	24-11-1999
			WO 9842664 A1	01-10-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)